FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

ANNÉE 1965

THÈSE

N° 632

POUR LE

DOCTORAT EN MÉDECINE

(Diplôme d'État)

PAR

Jean Marc LHOSTE

né le 26 janvier 1936 à Hénin-Liétard (P. de C.)

Présentée et soutenue publiquement le

INTRODUCTION A LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE ETUDE DES ETATS TRIPLETS MOLECULAIRES ET DE LEURS APPLICATIONS BIOPHYSIQUES

Président : Monsieur A. DOGNON, *Professeur*

EDITIONS A.G.E.M.P. - 8 RUE DANTE - PARIS V°

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

ANNÉE 1965 — **THÈSE** — N° _

POUR LE

DOCTORAT EN MÉDECINE

(Diplôme d'État)

PAR

Jean Marc LHOSTE

né le 26 janvier 1936 à Hénin-Liétard (P. de C.)

Présentée et soutenue publiquement le

INTRODUCTION A LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE ETUDE DES ETATS TRIPLETS MOLECULAIRES ET DE LEURS APPLICATIONS BIOPHYSIQUES

Président : Monsieur A. DOGNON, *Professeur*

EDITIONS A.G.E.M.P. - 8 RUE DANTE - PARIS V°

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

15-12-1963

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. Alajouanine (T.), Aubin (A.), Bénard (H.), Binet (L.), Bulliard (H.), Cadenat (F.), Cathala (J.), Chabrol (E.), Chailley-Bert (P.), Debré (R.), Fey (B.), Galliard (H.), Gaudart d'Allaines (F. de), Gennes (L. de), Halphen (E.), Hazard (R.), Heuyer (G.), Laroche (G.), Lavier (G.), Lelong (M.), Lévy-Solal (E.), Lian (C.), Mathieu (P.), Monod (R.), Moreau (R.), Moulonguet (P.), Mouquin (M.), Olivier (E.), Pasteur Vallery-Radot, Petit-Dutaillis (D.), Piédelièvre (R.), Quénu (J.), Richet (C.), Senèque (J.), Strohl (A.), Tanon (L.), Verne (J.).

DOYEN . . . . . Gaston CORDIER.

1er ASSESSEUR . . . . . } Daniel BARGETON
2e ASSESSEUR . . . . . } Paul CASTAIGNE

I. — PROFESSEURS

1° CHAIRES DE SCIENCES FONDAMENTALES

a) Professeurs titulaires :

	MM.
Anatomie	DELMAS (A.)
Anatomie pathologique	DELARUE (J.)
Anesthésiologie	BAUMANN (J.)
Biochimie médicale	JAYLE (M.-F.)
Biologie appliquée à l'Education physique et aux Sports	MALMEJAC (J.)
Biologie médicale	FAUVERT (R.)
Biophysique médicale	BUGNARD (L.)
— —	DOGNON (A.)
— —	DJOURNO (A.)
Cancérologie médicale et sociale	BERNARD (J.)
Chimie pathologique	SCHAPIRA (G.)
Embryologie	TUCHMANN (H.)
Gérontologie expérimentale	N...
Histoire de la médecine et de la chirurgie	JOANNON (P.)
Histologie	GIROUD (A.)
Hygiène et médecine préventive	BOYER (J.)
Médecine du Travail	DESOILLE (H.)
Médecine légale	DEROBERT (L.)
Microbiologie (Bactériologie et virologie)	FASQUELLE (R.)
Parasitologie	BRUMPT (L.-C.)
Pathologie chirurgicale	LAURENCE (G.)
Pathologie exotique	N...
Pathologie expérimentale et comparée	MERKLEN (F.-P.)
Pathologie médicale	LAROCHE (Cl.)
— —	BRICAIRE (H.)
Pathologie respiratoire	TURIAF (J.)
Pathologie et thérapeutique générales	DEPARIS (M.)
Pharmacologie	CHEYMOL (J.)
Physiologie	BARGETON (D.)
—	PARROT (J.)
Physiologie et pathologie obstétricales	LEPAGE (F.)
Radiologie médicale	DESGREZ (H.)
Technique chirurgicale et Chirurgie expérimentale	CAUCHOIX (J.)
Thérapeutique	CONTE (M.)
Thérapeutique appliquée	LAMOTTE (M.)

b) Professeurs à titre personnel :

Anatomie anthropologique	OLIVIER (G.)
Biochimie médicale	DESGREZ (P.) / POLONOVSKI (J.)
Biologie médicale	BOURLIÈRE (F.)
Pharmacologie	LÉVY (Mlle J.)
Physiologie	DEJOURS (P.)
Physique médicale	KELLERSHOHN (L.) / GOUGEROT (L.)
Radiologie médicale	FISCHGOLD (H.)

2° CHAIRES DE SCIENCES CLINIQUES

a) Professeurs titulaires :

	MM.
Clinique carcinologique chirurgicale (Necker)	REDON (H.)
Clinique cardiologique (Broussais)	SOULIÉ (P.)
Cliniques chirurgicales — Beaujon	LORTAT-JACOB (J.-L.)
Cliniques chirurgicales — Cochin	LEGER (L.)
Cliniques chirurgicales — Hôtel-Dieu	PATEL (J.)
Cliniques chirurgicales — Pitié	CORDIER (G.)
Cliniques chirurgicales — Saint-Antoine	GOSSET (J.)
Cliniques chirurgicales — Salpêtrière	SICARD (A.)
Cliniques chirurgicales — Tenon	OLIVIER (Cl.)
Clinique de chirurgie infantile et orthopédique (Enfants-Malades)	FÈVRE (M.)
Clinique chirurgicale orthopédique et traumatologique (Cochin)	MERLE d'AUBIGNÉ (R.)
Clinique de chirurgie cardio-vasculaire (Broussais)	DUBOST (Ch.)
Clinique de chirurgie pleuro-pulmonaire (Laennec)	MATHEY (J.)
Clinique endocrinologique (Pitié)	DECOURT (J.)
Clinique de Génétique médicale (Enfants-Malades)	LAMY (M.)
Clinique gynécologique (Broca)	HUGUIER (J.)
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques (Saint-Louis)	DEGOS (R.)
Clinique des maladies des Enfants (Enfants-Malades)	TURPIN (R.)
Clinique des maladies infectieuses (Claude-Bernard)	MOLLARET (P.)
Clinique des maladies mentales et de l'encéphale (Sainte-Anne)	DELAY (J.)
Clinique des maladies métaboliques (Necker)	HAMBURGER (J.)
Clinique des maladies du sang (Broussais)	MARCHAL (G.)
Clinique des maladies du système nerveux (Salpêtrière)	CASTAIGNE (P.)
Cliniques médicales — Broussais	MILLIEZ (P.)
Cliniques médicales — Broussais	LENÈGRE (J.)
Cliniques médicales — Cochin	BROUET (G.)
Cliniques médicales — Hôtel-Dieu	BARIÉTY (M.)
Cliniques médicales — Lariboisière	SÈZE (S. de)
Cliniques médicales — Pitié	DREYFUS (G.)
Cliniques médicales — Saint-Antoine	KOURILSKY (R.)
Cliniques médicales — Saint-Antoine	BOUDIN (G.)
Clinique d'hydrologie et de climatologie (Bichat)	DEBRAY (Ch.)
Clinique médicale infantile de pédiatrie sociale (Enfants-Malades)	MARIE (J.)
Clinique médicale propédeutique (Broussais)	JUSTIN-BESANÇON (L.)
Clinique médico-sociale du diabète sucré et des maladies de la nutrition (Hôtel-Dieu)	DEROT (M.)
Clinique de neuro-chirurgie (Pitié)	DAVID (M.)
Clinique neurologique (Salpêtrière)	GARCIN (R.)
Cliniques obstétricales — Baudelocque	LACOMME (M.)
Cliniques obstétricales — Foch (Suresnes)	MERGER (R.)
Clinique obstétricale et gynécologique (Port-Royal)	VARANGOT (J.)
Clinique ophtalmologique (Hôtel-Dieu)	RENARD (G.)
— — (Cochin)	OFFRET (G.)
Clinique oto-rhino-laryngologique (Lariboisière)	AUBRY (M.)
Clinique de pédiatrie et de puériculture (Saint-Vincent-de-Paul)	N...
Clinique de pneumo-phtisiologie (Laennec)	BERNARD (E.)
Clinique de neuro-psychiatrie infantile (Salpêtrière)	MICHAUX (L.)
Clinique de rhumatologie médicale et sociale (Cochin)	COSTE (F.)
Clinique stomatologique (Salpêtrière)	DECHAUME (M.)
Clinique thérapeutique chirurgicale (Vaugirard)	ROUX (M.)
Clinique thérapeutique médicale (Saint-Antoine)	LEMAIRE (A.)
Clinique toxicologique	GAULTIER (M.)
Clinique urologique (Cochin)	ABOULKER (P.)
Clinique chirurgicale orthopédique et traumatologique	PADOVANI (P.)
Séméiologie médicale	DOMART (A.)
Séméiologie et clinique chirurgicales	POILLEUX (F.)
Séméiologie traumatique et orthopédique	JUDET (R.)
Clinique urologique (Necker)	COUVELAIRE (R.)
Hygiène et clinique de la première enfance (Trousseau)	N...

b) Professeurs à titre personnel :

Hydrologie et climatologie	GIBERTON (A.)
Maladies infectieuses	BASTIN (R.)
Médecine	AZERAD (E.)
Médecine	BOUR (H.)
Médecine	LAMBLING (A.)
Médecine	LHERMITTE (F.)
Médecine	PEQUIGNOT (H.)
Médecine	PERRAULT (M.)
Médecine	SIGUIER (F.)
Médecine	WORMS (R.)
Oto-Rhino-Laryngologie	MADURO (R.)
Pneumo-Phtisiologie	KREIS (B.)
Rhumatologie	DELBARRE (F.)

	MM.
Pathologie chirurgicale	BARCAT (J.) BINET (J.-P.) BLONDEAU (Ph.) CERBONNET (G.) CHATELIN (C.-L.) DAUTRY (P.) DEMIRLEAU DUBOST (Cl.) FAUREL (J.) FLABEAU (F.) GALEY (J.-J.) GARBAY (M.) GARNIER (H.) GAUDART-d'ALLAINES (Cl. de) GERMAIN (A.) LATASTE (J.) LOYGUE (J.) MAILLARD (J.-N.) MERCADIER (M.) NATALI (J.) PELLERIN (D.) PERROTIN (J.) PREMONT (M.) ROBERT (H.) THOMERET (G.) VAYSSE (J.)
Pathologie exotique	SCHNEIDER (J.)
Pathologie expérimentale	BERTHAUX (P.) COTTENOT (Fr.) LŒPER (J.) Pr. s. ch. MAURICE (J.) MIKOL (Cl.) PAUPE (J.-R.)
Pathologie médicale	ACAR (J.) AUQUIER (L.) AUSSANNAIRE (M.) BEAUMONT (J.-L.) BERNIER (J.-J.) BOUVIER (J.) BOUVRAIN (Y.) BRISSAUD (H.) BROCARD (H.) BUGE (A.) CANIVET (J.) CARLOTTI (J.) CATINAT (J.) CHRÉTIEN (J.) CLOAREC (M.) COBLENTZ (B.) CONTAMIN (F.) COURY (C.) DEBRAY (J.) ÉTIENNE (J.-P.) FREZAL (J.) FRITEL (D.) FUNCK-BRENTANO (J.-L.) GRIVAUX (M.) HAZARD (J.) HENNEQUET (A.) HIMBERT (J.) HOUSSET (E.) LAGRUE (G.) LESOBRE (R.) LEVEQUE (B.) MACREZ (C.) MOREAU (L.) NENNA (A.) NICK (J.) POULET (J.) ROYER (P.) TCHERDAKOFF (Ph.) THIBAULT (Ph.) TOURNEUR (R.) VILLIAUMEY (J.) WOLFROMM (R.)

	MM.
Pédiatrie-Puériculture	ALAGILLE (D.) ALISON (J.) CANLORBE (P.) GORIN (R.) LAFOURCADE (J.) LEPERCQ (G.) LESTRADET (H.) MALLET (R.) MANDE (R.) MINKOWSKY (A.) MOZZICONACCI (P.) POLONOVSKI (C.) REY (J.) RIBIERRE (M.) ROSSIER (A.) VIALATTE (J.)
Pharmacologie	BOISSIER (J.) LECHAT (P.)
Physiologie	BARRES (G.) DURAND (J.) GIRARD (Fr.) m. conf. HUGELIN (A.) LAURENT (D.) SCHERRER (J.) pr. s. ch. VASSEUR (B.)
Physique médicale	CHANTEUR (J.) COURSAGET (J.) GREMY (F.) m. conf. MILHAUD (G.) PAGÈS (J.-Cl.) PELLERIN (P.) ROUCAYROL (J.-C. pr. s. ch. TUBIANA (M.) m. conf.
Pneumo phtisiologie	DECROIX (G.) ISRAEL (L.) MEYER (A.) RENAULT (P.) SORS (Ch.)
Psychiatrie infantile	DENIKER (P.) DUCHE (D.) FLAVIGNY (H.)
Radiologie médicale	DUBOST (J.) LEFEBVRE (J.) MICHEL (J.-R.)
Rhumatologie	MASSIAS (P.)
Stomatologie	CAUHEPE (J.) CERNEA (P.) CHAPUT (Mme A.) m. c. agr. CREPY (Cl.) FLEURY (R.) GRELLET (M.)
Thérapeutique	CHASSAGNE (P.) FOUET (P.) LABET (R.) MARCHE (J.)
Urologie	AUVERT (J.) MOULONGUET (A.) QUENU (L.)

II. -- PROFESSEURS SANS CHAIRE, PROFESSEURS AGRÉGÉS ET MAITRES DE CONFÉRENCES - AGRÉGÉS

	MM.
Anatomie	CABROL (C.) COUINAUD (C.) GILLOT (C.) HUREAU (J.)
Anatomie pathologique	GAUTHIER-VILLARS (Mlle P.) pr. s. ch. ABELANET (R.) CHOMETTE (G.) GOUYGOU (Ch.), pr. s. ch. NEZELOFF (Ch.) ORCEL (L.) PAILLAS (J.)
Anesthésiologie	N. du BOUCHET (Mme) KERN (E.) VOURC'H (G.)
Bactériologie	BARBIER (P.) pr. s. ch. CHRISTOL (D.) DAGUET (G.) LE MINOR (L.) TOURNIER (P.)
Biochimie médicale	BAULIEU Et. m. conf. BOURILLON (R.) CARTIER (P.) pr. s. ch. CORNILLOT (P.) DREYFUS (J.-Cl.) GONNARD (P.) JEROME (H.) KRUH (J.) LEGRAND (J.-Cl.) NORDMANN (J.)
Biologie appliquée à l'Education Physique et aux Sports	PLAS (F.)
Biologie médicale	BENHAMOU (J.-P.) BOIVIN (P.) HARTMANN (L.) pr. s. ch.
Carcinologie	BOIRON (M.) DENOIX (P.) MATHE (G.) SELIGMANN (M.)
Cardiologie	HATT (P.-Y.)
Dermato-Syphiligraphie	CIVATTE (J.) DUPERRAT (B.) HEWITT (J.) TOURAINE (R.)
Electro-Radiologie	HEITZ (F.) m. conf. LEDOUX-LEBARD (G.)
Embryologie	ROUX (Ch.)
Hématologie	BESSIS (M.) BILSKI-PASQUIER (G.) DAUSSET (J.) DUHAMEL (G.)
Histologie	COUJARD (R.), pr. s. ch. DA LAGE MAROIS (M.) RACADOT (J.) SCHRAMM (B.)
Hydrologie	BESANÇON (F.) CORNET (A.)
Hygiène	BLANCHER (G.) CORRE-HURST (Mme L.) ROUSSEL (A.) SAPIN-JALOUSTRE (H.)
Maladies infectieuses	DUPONT (V.) LISSAC (J.) RAPIN (M.)
Maladies métaboliques	ANTOINE (B.) GROSNIER (J.) RICHET (G.) SEBAOUN (J.)
Médecine légale	BOURGUIGNON (A.) FOURNIER (E.) GUENIOT (M.) HADENGUE (A.)
Médecine du travail	ALBAHARY (C.)
Neuro-chirurgie	PERTUISET (B.)
Neuro-Psychiatrie	CAMBIER (J.) CATHALA (H.) ESCOUROLLE (R.) GAUTIER (J.-Cl.) LAPRESLE (J.) LEREBOULLET (J.) PICHOT (P.) TARDIEU (G.)
Obstétrique	GRANJON (A.) HERVET (E.) LE LORIER (G.) LEVY (J.) LEWIN (D.) MUSSET (R.) ROBEY (M.) SENEZE (J.) SUREAU (C.) TCHOBROUTSKY (Mme C.) THOYER-ROZAT (J.)
Ophtalmologie	AUVERT (Mme B.) BRÉGEAT (P.) DUBOIS (A.) FONTAINE (Mme M.) SARAUX (H.)
Orthopédie	DUPARC (J.) MAURER (P.) MEARY (R.) POSTEL (M.) RAMADIER (J.)
Oto-rhino-Laryngologie	DEBAIN (J.) PIALOUX (P.) SERGENT (H.)
Parasitologie	GOLVAN (Y.) HO THI SANG (Mlle) LAPIERRE (J.)

III. — PROFESSEURS SANS CHAIRE ET AGRÉGÉS CHARGÉS DE COURS DE CLINIQUE ANNEXE à titre permanent.

	MM.
Anatomie	DEBEYRE (J.)
Clinique chirurgicale	VERNE (J.-M.)
Clinique médicale	RAMBERT (P.) THIEFFRY (S.)
Clinique obstétricale	GRASSET (J.) MAYER (M.) MORIN (P.)
Clinique ophtalmologique	DESVIGNES (P.)
Clinique pédiatrique et puériculture	LAPLANE (R.)
Clinique psychiatrique	BARUK (H.)
Clinique urologique	KUSS (R.)

IV. — PROFESSEURS DÉTACHÉS DANS LES UNIVERSITÉS ÉTRANGÈRES

Bactériologie	HAUDUROY (P.) Pr. s. ch.
Pathologie chirurgicale	RUDLER (J.) Pr. s. ch.

V. – CHARGÉS DE COURS D'HYGIÈNE SCOLAIRE ET UNIVERSITAIRE

BOLTANSKI (E.)
LAUNAY (C.)

Secrétaire général de la Faculté	M. LENA (J.)
Conseiller administratif	Mlle CHAINTREUIL (G.)
Conservateur en Chef de la Bibliothèque Conservateur du Musée d'Histoire de la Médecine	M. le Docteur HAHN (A.)
Conservateurs	Mlles DUMAITRE (P.), LE NOIR (G.), QUIÉVREUX (E.)
Bibliothécaires	Mmes CONTET (J.), FORGET (F.), Mlle LAURENT (H.), Dr SCHILLER (J.)

Par délibération en date du 9 décembre 1798, l'Ecole a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546824_0060

A mes Parents.

A Monsieur A. DOGNON, Professeur de Biophysique, j'exprime ma respectueuse gratitude pour m'avoir fait l'honneur de présider cette thèse.

A Monsieur R. LATARJET, Directeur de l'Institut du Radium, je suis heureux de témoigner ma profonde reconnaissance pour toutes les attentions dont il a fait preuve à mon égard depuis qu'il guide mes pas sur la voie de la recherche scientifique.

Je remercie Monsieur le Professeur C. SADRON et Monsieur P. DOUZOU de m'avoir ouvert les portes du laboratoire de Biophysique du Muséum National d'Histoire Naturelle et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à l'exécution de ce travail.

Je remercie enfin Monsieur M. PTAK de m'avoir initié avec compétence et sollicitude aux techniques de résonance paramagnétique électronique et d'avoir guidé ces études qui ne sont que le prolongement des travaux qu'il a initiés.

PREMIERE PARTIE

LE PHENOMENE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE

oOo

CHAPITRE I

LES ASPECTS CLASSIQUES DU MAGNETISME

I.I. NOTION DE CHAMP MAGNETIQUE - MOMENTS MAGNETIQUES

Au voisinage d'un courant électrique ou de charges électriques en mouvement, l'espace acquiert des propriétés particulières :

- force subie par une particule chargée en déplacement,
- action sur la matière aimantée,
- apparition d'une force électromotrice dans un circuit conducteur en mouvement relatif par rapport à ce courant ou ces charges.

On dit que ceux-ci ont produit un champ magnétique. Certains solides, les aimants, produisent un champ aux propriétés identiques.

Dans le vide, la force exercée sur un élément de courant $I\vec{dl}$ est exprimée par la loi de Laplace :

$$\vec{F} = I\vec{dl} \wedge \vec{B}$$

I est l'intensité du courant
dl est la longueur de l'élément du courant

Cette loi définit l'induction magnétique $\vec{B}$ en un point du champ magnétique et en permet la mesure : l'unité légale (MKSA) est le Weber/m^2, mais l'unité électrostatique CGS, le Gauss, est la plus employée.

On introduit un deuxième vecteur, l'excitation du champ magnétique $\vec{H}$, qui dans le vide ne diffère de $\vec{B}$ que par un facteur constant :

$$\mu_o = \frac{B}{H}$$

μ_o est la perméabilité magnétique du vide. Dans le système MKSA $\mu_o = 4\pi.10^{-7}$, dans le système u.è.m.CGS $\mu_o = 1$. Le théorème d'Ampère qui énonce que la circulation du vecteur $\vec{H}$ le long d'un

circuit fermé est égale à l'intensité du courant parcourant ce circuit : $\oint \vec{H}d\vec{l} = I$, définit l'unité d'excitation magnétique dans le système MKSA : l'ampère/m. Dans le système CGS l'unité en est l'Oersted. Dans ce système $\mu_o = 1$ et les mesures de l'induction magnétique dans le vide et de l'excitation magnétique sont égales. Dans la matière B et H se différencient, on peut toujours poser $\vec{B} = \mu \vec{H}$, μ étant la perméabilité magnétique de la substance. Ce n'est plus une constante en général.

En raison de son emploi universel dans l'étude des phénomènes de résonance paramagnétique, nous n'utiliserons que le système u.é.m.CGS tout au long de ce travail. Il faut pour cela souligner la remarque suivante :

Pour la plupart des matériaux l'aimantation est toujours faible et la perméabilité magnétique correspondante μ est toujours très peu différente de celle du vide. Aussi, dans ces substances, l'induction B et l'excitation H exprimées à l'aide des unités CGS sont égales. Il en résulte une confusion très répandue dans l'expression des grandeurs magnétiques ; très souvent le terme μ égal à l'unité est supprimé ($B = \mu_o H$, $B = \mu H$) et on parle simplement du champ magnétique représenté par H et mesuré en Gauss !' Mais il ne faut pas perdre de vue que l'excitation H est une expression de la cause du champ magnétique correspondant, indépendante de la nature du milieu si celui-ci est homogène et illimité, alors que l'induction B est une expression des effets produits par le champ et dépend de la nature du milieu.

Masses magnétiques et moments magnétiques :

Par analogie avec les phénomènes électriques, on interprète parfois les phénomènes magnétiques non plus à partir de courants électriques ou de charges en mouvement comme sources de champ magnétique, mais à partir de sources ponctuelles de magnétisme : les masses magnétiques. Il en existe deux sortes, positives et négatives.

Il n e s'agit là que d'une analogie mathématique qui n'a reçu aucune confirmation expérimentale. Selon cette analogie, la production des champs magnétiques par les masses magnétiques suit les mêmes lois que celle des champs électriques par les charges électriques.

On montre ainsi l'équivalence d'une petite boucle plane de courant et d'un doublet magnétique : par analogie avec la loi de Coulomb, un doublet magnétique constitué par l'ensemble de deux masses magnétiques m égales mais de signes opposés et séparées par la distance $\vec{d}$, créé une excitation magnétique $\vec{H}$ égale, en tout

point suffisamment distant, à celle créée par la boucle de courant de surface $\overrightarrow{dS}$ et d'intensité I si on pose: $I\overrightarrow{ds} = m\overrightarrow{d}$. Cette quantité est par définition le moment magnétique du doublet (Fig. I-1).

On peut donc associer à la petite boucle de courant électrique un moment magnétique $\overrightarrow{M}$, de module $\mu_0 IdS$, perpendiculaire au circuit, dirigé dans le sens direct par rapport au sens de rotation du courant.

A l'échelle macroscopique, un circuit quelconque peut être représenté par une distribution de doublets magnétiques, mais il s'agit là d'une représentation peu pratique.

Par contre, à l'échelle microscopique, on peut interpréter les propriétés magnétiques de la matière à partir de sources de champs formées par des charges électriques en déplacement (un électron en mouvement sur son orbite est équivalent à la boucle de courant précédemment étudiée). Mais il faut donner en plus aux particules élémentaires chargées ou non (électrons, protons, neutrons, noyaux) la propriété intrinsèque d'être une source de champ. Elles possèdent donc un moment magnétique élémentaire qui leur est caractéristique au même titre que leur masse ou leur charge électrique et qui donne au doublet magnétique une justification physique.

I.2 - ACTION DES CHAMPS MAGNETIQUES SUR LA MATIERE : THEORIE CLASSIQUE DU MAGNETISME

Considérons un échantillon de matière de volume dv ; il est constitué par un ensemble de particules élémentaires portant chacune un moment magnétique $\overrightarrow{M}$. Ces moments élémentaires s'additionnent vectoriellement pour conférer à l'échantillon un moment magnétique global $d\overrightarrow{\mathcal{M}} = \sum \overrightarrow{M}$

Si cet échantillon n'a jamais été soumis à l'action d'aucun champ magnétique extérieur et s'il n'existe pas d'interaction magnétique parmi les particules, tous les moments élémentaires sont orientés au hasard et la résultante $d\overrightarrow{\mathcal{M}}$ est nulle.

Si on place cet échantillon dans un champ magnétique extérieur $\overrightarrow{H}$, la substance s'aimante, c'est à dire que l'élément de volume dv devient un doublet magnétique de moment $d\overrightarrow{\mathcal{M}}$ non nul.

L'intensité de cette aimantation varie d'une substance à l'autre. Pour un volume V unitaire porteur d'un moment $\overrightarrow{\mathcal{M}}$ on pose $\chi = \frac{\mathcal{M}}{H}$ définissant ainsi la susceptibilité magnétique de la substance. L'intensité d'aimantation de la substance, $\overrightarrow{J} = \frac{d\overrightarrow{\mathcal{M}}}{dv}$, est égale à $\chi \overrightarrow{H}$.

Nous verrons que $\vec{J}$ n'est pas toujours proportionnel à $\vec{H}$ (ferromagnétiques).

On définit enfin la perméabilité magnétique de la substance : $\mu = \mu_0 + 4\pi\chi$, et la perméabilité relative : $\mu_r = \mu / \mu_0$

Pour la grande majorité des substances, l'aimantation est très faible :

- $\frac{\chi}{\mu_0}$ est de l'ordre de 10^{-6} et négatif pour les corps diamagnétiques qui représentent la presque totalité de la matière,

- $\frac{\chi}{\mu_0}$ est inférieur ou égal à 10^{-3} et positif pour les corps paramagnétiques.

Pour ces deux catégories de corps, l'aimantation est donc très faible et l'induction magnétique B est pratiquement la même dans le vide.

- $\frac{\chi}{\mu_0}$ n'est élevé et positif que pour un nombre très limité de corps : les ferromagnétiques.

Citons les éléments suivants : Fer, Nickel, Cobalt, Gadolinium. Leur aimantation est considérable et peut multiplier l'induction par un facteur 1000. Ils ne sont ferromagnétiques que dans des conditions déterminées. Certains d'entre eux gardent la propriété de créer des champs magnétiques même si les champs extérieurs sont supprimés : ce sont des aimants permanents.

oOo

Avant que la structure électronique de la matière ne soit connue, on reconnaissait ces trois classes de substances par l'expérience suivante : (fig. I.2)

Un barreau homogène d'une substance donnée placé dans un champ magnétique inhomogène, par exemple à moitié enfoncé dans l'entrefer d'un électro-aimant, subit :

- une répulsion faible : la substance est diamagnétique (a)
- une attraction faible : la substance est paramagnétique (b)
- une très forte attraction : la substance est ferromagnétique (c)

Des méthodes issues de cette expérience servent encore à mesurer les susceptibilités magnétiques statiques.

L'interprétation des différents types de comportement magnétique est liée directement à l'étude des moments magnétiques élémentaires associés aux particules constituant la matière. Ces moments ont deux origines :

- le mouvement des électrons autour des noyaux atomiques,
- les propriétés magnétiques intrinsèques des particules : électrons et n oyaux.

Ces derniers peuvent être négligés du point de vue macroscopique car les moments magnétiques qui leur sont associés sont très petits. La susceptibilité nucléaire est environ 10^6 fois plus faible que la susceptibilité paramagnétique électronique et 10^4 fois plus faible que la susceptibilité diamagnétique correspondante.

a - Théorie du diamagnétisme

Une substance diamagnétique est constituée d'atomes non porteurs de moments magnétiques en l'absence de champ extérieur.

Placée dans un champ d'excitation $\vec{H}_o$, l'unité de volume de cette substance acquiert un moment égal à $\chi \vec{H}_o$. χ étant négatif, ce moment est dirigé dans le sens opposé à celui de $\vec{H}_o$. On montre que ce moment induit provient de l'action du champ magnétique sur les électrons atomiques en mouvement.

Considérons un électron en rotation de vitesse angulaire $\vec{\Omega}$ autour du n oyau de charge+Ze sur une orbite circulaire de rayon r (fig. I.3).Il est soumis à deux forces égales et opposées :

- l'attraction coulombienne $f = -\frac{Z e^2}{\varepsilon_o r^2}$

  (-e est la charge, m la masse de l'électron)

- la force centrifuge $f' = m \Omega^2 r$

Si on applique une induction magnétique $\vec{B}_o$ normale au plan de la trajectoire, l'électron subit une force magnétique evB_o , v étant la vitesse linéaire de l'électron ; si les sens de $\vec{B}_o$ et $\vec{\Omega}$ coïncident, l'électron subit une attraction supplémentaire ; aussi, pour aboutir à un nouvel état d'équilibre, il faut qu'il augmente la vitesse de rotation $\vec{\Omega}$ de $\vec{\omega}_o = \frac{e \vec{B}_o}{2m}$, puisque l'incrément de force centrifuge, $\Delta f' = m[(\Omega+\omega_o)^2 - \Omega^2] r$, doit compenser l'attraction magnétique supplémentaire. Cette accélération de l'électron produit un petit champ magnétique supplémentaire qui s'oppose au champ magnétique appliqué et diminue la valeur de l'induction ($\chi < o$) quel que soit le sens

de rotation considéré. Cette rotation supplémentaire ou précession de Larmor, n'est donc qu'un aspect de la loi de Lenz. Cette précession correspond au cas le plus simple de l'expression générale du théorème de Larmor.

Si la trajectoire n'est plus normale à l'induction $\vec{B}_o$, le théorème se généralise facilement:

Au mouvement circulaire de l'électron correspondent deux vecteurs colinéaires, perpendiculaires au plan de la trajectoire :

- l'un représente les propriétés mécaniques du mouvement c'est le moment cinétique tel qu'on le définit dans la mécanique rationnelle : $\vec{\sigma} = m \vec{\Omega} r^2$

- l'autre représente les propriétés magnétiques associées à ce mouvement : c'est le moment magnétique défini précédemment pour la boucle de courant.

Dans notre cas, l'intensité I est égale à $-\frac{e\Omega}{2\pi}$

Donc ce moment, $\vec{M} = \mu_o I \vec{dS}$ est égal à $-\frac{\mu_o e \Omega r^2}{2}$

Le rapport $\gamma_{orb} = \frac{\vec{M}}{\vec{\sigma}}$ égal à $-\frac{\mu_o e}{2m}$, ou rapport gyromagnétique (magnétogyrique en fait) est caractéristique du mouvement orbital de l'électron. Il est négatif, donc les deux moments cinétique et magnétique sont colinéaires mais opposés (fig I-4).

Le théorème de Larmor énonce que le mouvement d'un électron placé dans un champ magnétique $\vec{H}_o$ et gravitant autour d'un noyau est en première approximation semblable au mouvement en l'absence de champ avec, en plus, une précession angulaire autour de la direction de $\vec{H}_o$, de vitesse angulaire toujours égale à :

$$\omega_o = \frac{e B_o}{2m} \qquad \text{soit} \qquad \omega_o = -\gamma_{orb} H_o$$

Ce mouvement de précession correspond à une rotation de vitesse angulaire ω_o des deux moments $\vec{M}$ et $\vec{\sigma}$ sur deux demi-cônes ayant la direction de $\vec{H}_o$ comme axe commun et opposés par leur sommet situé au centre de l'orbite. Le demi-angle au sommet de ces cônes est égal à l'angle θ que la normale à l'orbite initiale fait avec la direction du champ magnétique (fig. I.5).

Ce mouvement est illustré par l'analogie beaucoup plus familière de la toupie ou de tout autre gyroscope en rotation dans un champ de pesanteur ; le moment cinétique associé à ce mouvement subit une précession, semblable à celle des moments associés à l'électron, autour de la direction du champ gravitationnel terrestre (Fig. I-6).

Le mouvement de précession du moment magnétique orbital d'un électron est indépendant de la configuration électronique de l'atome auquel il appartient ; le magnétisme correspondant est donc une propriété universelle de la matière mais ne peut être observé qu'en présence d'un champ magnétique extérieur.

L'expression de Langevin du diamagnétisme découle directement de l'étude de la précession des électrons : en l'absence de champ magnétique extérieur, les moments magnétiques $\vec{M}_j = -\frac{\mu_0 e \vec{\Omega}_j r_j^2}{2}$ des différents électrons d'un atome sont disposés de façon telle que l'atome considéré dans son ensemble n'est plus porteur d'un moment magnétique : $\sum_j \vec{M}_j = 0$

Lorsqu'on applique le champ magnétique extérieur d'induction B_0 , chaque électron subit la précession de Larmor de vitesse angulaire ω_{0j} autour de la direction de ce champ.

La variation correspondante du moment magnétique d'un électron j dont l'orbite est normale au champ :

$$\Delta M_j = -\frac{\mu_0 e \omega_{0j}}{2\pi} \cdot \pi r_j^2 = -\frac{\mu_0 e^2 B_0 r_j^2}{4m}$$

($-\frac{e\omega_{0j}}{2\pi}$ représente la variation de l'intensité de la boucle de courant et πr_j^2 la surface de cette boucle).

La susceptibilité correspondante : $\chi_{e_j} = \frac{\Delta M_j}{H_0} = -\mu_0^2 \frac{e^2 r_j^2}{4m}$ est négative.

Si les différents électrons d'un atome ont des moments magnétiques $\vec{M}j$ (correspondant à la rotation de vitesse angulaire $\vec{\Omega}$) de directions telles que la résultante atomique $\sum_j \vec{M}_j$ est nulle, les variations $\Delta \vec{M}j$ de ces moments, dues à la précession des électrons, sont toutes parallèles et opposées au champ : il en résulte une aimantation macroscopique négative de la matière.

Les différents électrons de l'atome n'ont pas tous des trajectoires normales à $\vec{B}_0$; aussi, dans un système de référence cartésien x, y, z, centré sur le noyau (l'axe zz' correspondant à la direction de $\vec{B}_0$) la grandeur $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ doit être remplacée par la moyenne quadratique de $x^2 + y^2$, soit $\frac{2}{3}\overline{\rho^2}$ ($\overline{\rho^2}$ étant la distance quadratique moyenne de l'électron au noyau dans le cas où l'orbite n'est plus parfaitement circulaire). Si chaque atome est entouré de Z électrons, N étant le nombre d'atomes par unité de volume, la susceptibilité magnétique de la substance s'écrit :

$$\chi = - \frac{N Z \mu_0^2 e^2 \overline{\rho^2}}{6 m}$$

cette susceptibilité théorique est négative, donc l'intensité d'aimantation $\vec{J}$ est opposée à l'excitation magnétique $\vec{H}_0$. La mesure expérimentale de χ permet le calcul de la distance moyenne des électrons au noyau. La mécanique quantique qui impose certaines grandeurs et certaines orientations aux moments magnétiques électroniques ne modifie que peu cette théorie. Elle permet par ailleurs le calcul de $\overline{\rho^2}$ pour des atomes simples, donc le calcul de χ et l'accord est en général bon entre ces valeurs théoriques et les valeurs de la susceptibilité mesurée expérimentalement. Il faut pour terminer insister sur le fait que la température n'intervient pas dans l'expression du diamagnétisme .

b - Théorie du paramagnétisme

Une substance paramagnétique est constituée d'atomes porteurs d'un moment magnétique en l'absence de tout champ magnétique extérieur. Ces atomes sont donc porteurs d'un ou de plusieurs moments magnétiques électroniques non compensés.

En l'absence de champ extérieur, en raison de l'agitation thermique, les moments atomiques sont orientés au hasard. Un échantillon de la substance, même très petit, présente donc une aimantation macroscopique statistiquement nulle. Si on applique un champ extérieur $\vec{H}_0$, les moments magnétiques atomiques tendent à s'orienter dans le champ H_0 .

En effet l'énergie d'interaction d'un moment magnétique $\vec{M}$ placé dans un champ magnétique d'excitation $\vec{H}$ est égale au produit scalaire des vecteurs $\vec{M}$ et $\vec{H}$: $W = - \vec{M}.\vec{H}$. La situation énergétiquement la plus favorable, qui correspond à l'énergie minimum du système, est donc celle des moments magnétiques orientés parallèlement et dans le même sens que le champ magnétique appliqué. A cette tendance à l'ordre, due à l'interaction magnétique, s'oppose une tendance au désordre due à l'agitation thermique. Même à très basse température, le degré d'orientation des moments atomiques reste faible. La légère aimantation de la matière qui en résulte est positive et s'oppose à l'effet diamagnétique universel sous-jacent. Mais ce dernier est toujours très faible, et la suscep-

tibilité magnétique totale est positive, le paramagnétisme l'emportant sur le diamagnétisme.

L'expression de Langevin du paramagnétisme considère l'état d'équilibre thermodynamique d'un ensemble de moments magnétiques élémentaires placés dans un champ magnétique en utilisant la représentation statistique classique de Boltzmann. Selon cette statistique, la probabilité pour l'angle que fait $\vec{M}$ avec $\vec{H}$ d'être compris entre θ et $\theta + d\theta$ est proportionnelle à $\exp(MH.\cos\theta / KT).d\theta$

- K est la constante de Boltzmann
- T la température absolue de l'échantillon.

Si la substance contient N atomes par unité de volume, sa susceptibilité magnétique est : $\chi = \frac{NM\,\overline{\cos\theta}}{H}$

Le calcul de l'orientation moyenne des moments, $\overline{\cos\theta}$, en fonction de la distribution de Boltzmann montre que $\overline{\cos\theta}$ ou fonction de Langevin $L(a) = \frac{1}{\text{th}a} - \frac{1}{a}$ avec $a = \frac{MT}{KT}$

- lorsque a est petit (T grand ou H faible)

$$\overline{\cos\theta} \simeq \frac{a}{3} = \frac{MH}{3kT} \qquad \text{et} \qquad \chi = \frac{NM^2}{3kT}$$

Le produit $\frac{NM^2}{3k} = C$ est la constante de Curie caractéristique de la substance.

On retrouve ici la justification de la loi énoncée par Curie : $\chi = \frac{C}{T}$

La susceptibilité paramagnétique est inversement proportionnelle à la température absolue de l'échantillon.

- lorsque a est grand (T très faible ou H élevé) $\overline{\cos\theta}$ tend vers 1 et la susceptibilité atteint une saturation qui correspond à un alignement parfait des moments dans le champ.

Mais dans les conditions couramment réalisables de température et de champ on se trouve toujours dans le cas où la loi de Curie est vérifiée.

La théorie quantique développée par Brillouin modifie peu les résultats sauf aux très faibles températures.

Donc tout électron possède un moment magnétique correspondant à son mouvement orbital et un moment magnétique intrinsèque; mais, dans l'organisation des atomes et des molécules, les moments des différents électrons se compensent généralement les uns les autres.

Lorsque certains d'entre eux ne sont pas compensés , un paramagnétisme en résulte. La susceptibilité correspondante, toujours maintenue à des valeurs modestes par l'action perturbatrice de la température, est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} μ_o et l'emporte toujours sur la susceptibilité diamagnétique négative, égale environ à $-10^{-6}\mu_o$, liée à la modification du mouvement orbital des électrons sous l'action du champ extérieur appliqué, universelle et indépendante de la température.

c - Théorie de ferromagnétisme

L'aimantation considérable des corps ferromagnétiques à température ordinaire et dans des champs peu intenses, pouvant persister en l'absence de tout champ extérieur, reflète un ordre très élevé des moments magnétiques associés aux atomes constituant ces corps. Ces atomes sont individuellement paramagnétiques, mais, convenablement assemblés à l'état solide, ils agissent coopérativement et s'alignent les uns sur les autres. L'aimantation n'est généralement plus proportionnelle à H_o et dépend des états antérieurs ; son comportement est résumé dans le cycle d'hystérèsis (fig. I.7) Elle est toujours très importante, et peut multiplier l'induction par un facteur 10^3.

Malgré l'importance pratique des champs élevés que l'on peut ainsi obtenir à l'aide d'électroaimants ou d'aimants permanents nous n'en exposerons ni la théorie ni la technologie, et nous ne ferons que considérer très rapidement l'interprétation microscopique du ferromagnétisme.

En effet, il n'est pas possible de rendre compte des très grandes valeurs de l'induction, donc de l'alignements des moments atomiques, dans les substances ferromagnétiques par simple interaction des dipoles magnétiques voisins, Seule la théorie quantique permet d'interpréter cet alignement mutuel. Elle introduit une "énergie d'échange" entre atomes voisins qui se calcule à partir du recouvrement des atmosphères électroniques de ces atomes. Cette énergie n'a pas d'équivalent dans la théorie classique. Elle dépend de l'orientation mutuelle des moments magnétiques associés aux atomes ; les atomes dont les moments sont parallèles ont une énergie plus faible donc une orientation plus stable.

Cette énergie dépend de la distance interatomique, ce qui explique que parmi les éléments paramagnétiques, certains seulement, et dans des conditions d'état physique particulières, possèdent un comportement collectif qui les rend ferromagnétiques. Différents alliages d'un même métal, par exemple, ne présentent pas nécessairement les mêmes propriétés magnétiques. En l'absence de champ magnétique extérieur, l'aimantation rémanente J_r d'un

corps ferromagnétique ne persiste pas au-delà d'une température critique : la température de Curie . A l'ordre parfait (saturation lorsque la température tend vers 0° K) s'oppose alors le désordre total (fig. I-8). Si la substance est placée dans un champ magnétique à une température supérieure à cette température critique, son comportement est paramagnétique.

Le diamagnétisme est donc universel, peu intense, et non spécifique, le ferromagnétisme exceptionnel. Aussi le paramagnétisme est la propriété magnétique essentielle pour l'étude de la structure de la matière.

oOo

Fig. I-1

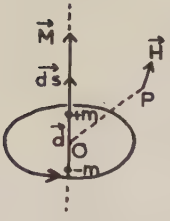


Fig. I-2

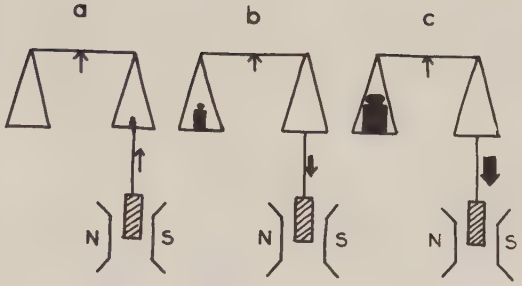


Fig. I-3

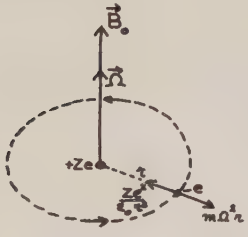


Fig. I-4

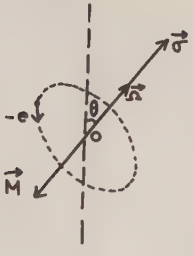


Fig. I-5

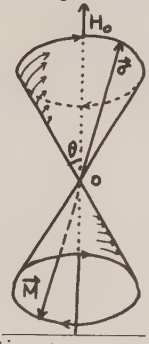


Fig. I-6

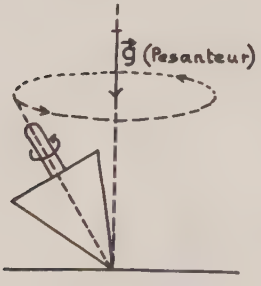
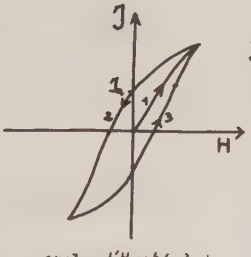
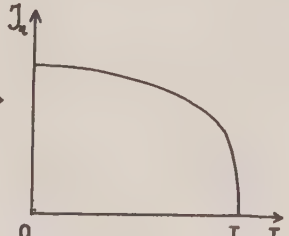


Fig. I-7



cycle d'Hystérésis



Aimantation rémanente

Fig. I-8

Fig. I-9

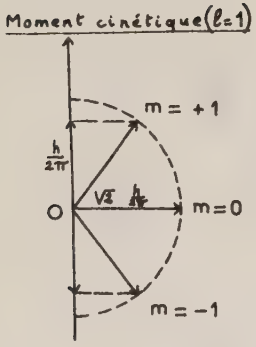


Fig. I-10

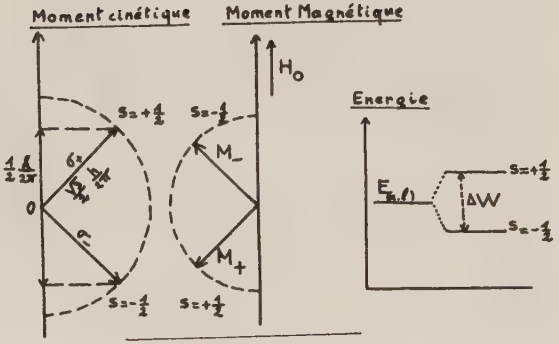


Fig. I-11

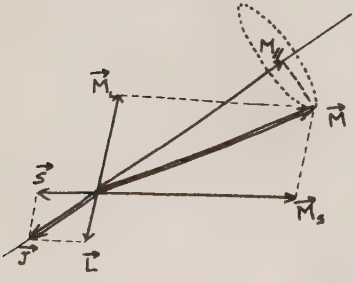


Fig. I-13

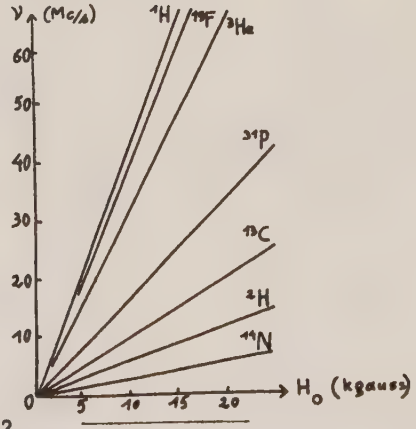
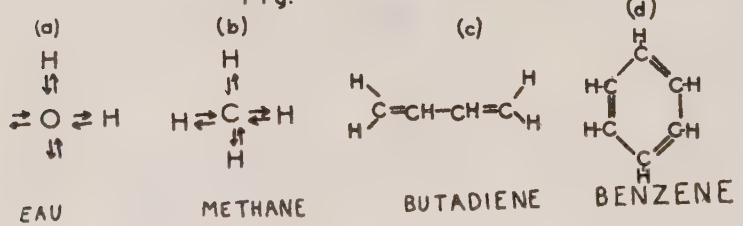


Fig. I-12



CHAPITRE II

MOMENTS CINETIQUES ET MAGNETIQUES DANS LA THEORIE QUANTITATIVE

La mécanique quantitative, ou mécanique ondulatoire, est la seule qui puisse décrire convenablement le comportement individuel ou l'arrangement collectif des particules dans un système microscopique (atome, molécule, réseau cristallin...).

Si les théories classiques permettent une interprétation convenable des aspects macroscopiques statiques du magnétisme, l'interprétation des phénomènes de résonance paramagnétique nécessite la considération du comportement individuel des particules, donc leur description en termes quantiques.

II.1 - SPIN ET ORBITE : COMPOSITION DES MOMENTS

Rappelons les règles élémentaires introduites par la mécanique quantique :

Tout système microscopique ne peut être observé et décrit que dans des états bien définis ou états stationnaires.

Un électron dans un atome, par exemple, est caractérisé par quatre nombres qui définissent son état : les nombres quantiques.

- le nombre quantique principal n variant par valeurs entières positives depuis l'unité.

- le nombre quantique orbital ℓ variant par valeur entières de zéro à n - 1.

En l'absence de perturbations extérieures, n et ℓ définissent l'énergie $E(n\ell)$ de l'électron au sein de l'atome qui le porte. Cette énergie est quantifiée; elle ne peut avoir que l'une des valeurs discrètes de la série correspondant aux différentes valeurs possibles de n et de ℓ .

ℓ définit par ailleurs la valeur $\sqrt{\ell(\ell+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$ du module du moment cinétique orbital représentable par $\vec{\ell}$. (h est la constante universelle de Planck).

Les états cprrespondant à $\ell = 0, 1, 2, 3....$ sont désignés respectivement par s, p, d, f...

- Le nombre quantique magnétique m variant par valeurs entières successives de $-\ell$ à $+\ell$. m définit la valeur $m.\frac{h}{2\pi}$ de la projection sur un axe quelconque du moment cinétique orbital. Le moment cinétique orbital σ_{ob} et le moment magnétique correspondant $M_{ob.}$, dont le rapport des modules ou rapport gyromagnétique est encore expri exprimé par :

$$\gamma_{ob.} = \frac{M_{ob.}}{\sigma_{ob.}} = -\frac{e}{2m}$$

(m est la masse de l'électron dans cette expression)

sont donc doublement quantifiés :

- leur module ne peut avoir que des valeurs définies par ℓ
- leur direction dans l'espace par rapport à un axe quelconque, la direction d'un champ magnétique extérieur, par exemple, est définie par les différentes valeurs possibles de m pour un nombre ℓ donné, soit $2\ell + 1$ valeurs(fig. I-9)

La valeur maxima de cette projection, $\pm \ell.\frac{h}{2\pi}$, comparée au module du moment cinétique, $\sqrt{\ell(\ell+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$, montre que ce moment ne peut coïncider avec l'axe arbitrairement choisi .

- Le nombre quantique de spin s : est égal à $\pm 1/2$ et définit la grandeur du module, $\sqrt{s(s+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$, et la valeur de la projection, $s.\frac{h}{2\pi} = \pm\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ du moment cinétique de spin $\vec{s}$.

Si on applique un champ extérieur, ce moment n'a donc que deux directions possibles par rapport à ce champ,dites parallèles ($s = +\frac{1}{2}$) et anti-parallèles ($s = -\frac{1}{2}$) au champ (fig. I-10).

Le moment cinétique du spin, ou plus simplement spin de de l'électron, parfois représenté comme une rotation de la particule sur elle-même, et le moment magnétique correspondant lié au mouvement de la charge électrique de l'électron entrainée dans cette rotation, n'ont pas été introduits logiquement dans la théorie quantique. Ils ont été introduits par Ulhenbeck et Goudsmit sans justification théorique pour interpréter les résultats des études spectroscopiques atomiques. Les valeurs arbitrairement choisies pour la grandeur du nodule du moment cinétique du spin, ainsi que pour le rapport gyromagnétique correspondant, $\gamma_{spin} = \frac{M_s}{\sigma_s} = -\frac{e}{m}$,

double du rapport gyromagnétique orbital $\gamma_{orb.}$, n'ont été d'abord justifiées que par l'accord universel des grandeurs théoriques et expérimentales. Des théories quantiques plus élaborées ont permis ensuite de représenter le spin mathématiquement, puis de l'introduire logiquement dans la théorie relativiste de Dirac.

La théorie a montré finalement que, pour un électron donné, seule la somme du moment cinétique orbital et du spin possédaient une signification physique.

Avant d'étudier les problèmes posés par le couplage de ces différents moments lorsqu'on passe de l'électron à l'atome considéré dans son ensemble , il faut énoncer le résultat suivant qui traduit la nature probabiliste de la mécanique quantique :

A l'orbite classique il faut substituer une représentation statistique du mouvement de l'électron dans l'espace ; cette distribution électronique est représentée par une fonction $\psi_{(n\ell)}$, ou fonction d'onde de l'électron, telle que la densité électronique ou probabilité de présence de cet électron dans le volume $d\tau$ entourant le point x, y, z est égale à $\psi^2_{(xyz)}.d\tau$. Cette représentation de l'électron dans l'espace à partir de la fonction d'onde associée, prend le nom d'orbitale.

Composition des moments électroniques :

Si l'on considère l'ensemble des électrons constituant un atome, il existe plusieurs modes de couplage des moments élémentaires permettant d'obtenir le moment résultant associé à cet atome. Le seul important pour les études de magnétisme par résonance électronique est le couplage de Russel et Saunders : il considère d'abord les résultantes $\vec{L} = \sum_j \vec{\ell}_j$ et $\vec{S} = \sum_j \vec{s}_j$ des moments orbitaux et des spins des j électrons, puis la somme, $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, comme le moment cinétique total associé à l'atome. Son module est égal à $\sqrt{J(J+1)}.\frac{h}{2\pi}$, J étant le nombre quantique interne de l'atome, sa projection sur un axe quelconque ne peut avoir que les valeurs $m_j.\frac{h}{2\pi}$, mj variant par valeurs entières successives de -J à + J.

Notons que la désignation "vectorielle" des moments cinétiques en mécanique quantique n'est qu'une description pratique des phénomènes. En fait, ces moments cinétiques ne peuvent être représentés par des vecteurs ordinaires de l'espace cartésien, puisque l'ordre de leur sommation influe sur la valeur de la résultante finale.

Aux moments cinétiques atomiques $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont associés des moments magnétiques $\vec{M}_L$ et $\vec{M}_S$, mais, en raison de la différence des rapports gyromagnétiques orbital et de spin, le moment magnétique total porté par l'atome $\vec{M} = \vec{M}_L + \vec{M}_S$ n'a pas la direction du moment cinétique $\vec{J}$ (fig. I-11)

En effet : $\frac{M_S}{M_L} = 2\ \frac{S}{L}$

On montre que le moment magnétique $\vec{M}$ tourne rapidement autour de $\vec{J}$ et que l'atome a donc pour moment magnétique apparent la valeur moyenne de $\vec{M}$, c'est à dire la projection $M_{//}$ de $\vec{M}$ sur $\vec{J}$.

$$|M_{//}| = |M_L| \cos(\vec{J}.\vec{L}) + |M_S| \cos(\vec{J}.\vec{S}) = -\frac{e}{2m}\left[|L|\cos(\vec{J}.\vec{L}) + 2|S|\cos(\vec{J}.\vec{S})\right]$$

$$= -\frac{e}{2m}|J|\left[1 + \frac{|S|\cos(\vec{J}.\vec{S})}{|J|}\right]$$

$$= -\frac{e}{2m}|J|\, g_L$$

Avec :

$$g_L = 1 + \frac{|S|\cos(\vec{J}.\vec{S})}{|J|}$$

$$= 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

car $|S| = \sqrt{S(S+1)}$, $|L| = \sqrt{L(L+1)}$, $|J| = \sqrt{J(J+1)}$ en unités $\frac{h}{2\pi}$

g_L est le facteur de Landé de l'atome dans l'état défini par les nombres ℓ_j et s_j des j électrons. C'est un terme correctif tenant compte de l'anomalie du rapport gyromagnétique de spin.

Si la résultante des moments orbitaux $\vec{L} = 0$, $\vec{J} = \vec{S}$ et $g_L = 2$

" " " de spin $\vec{S} = 0$, $\vec{J} = \vec{L}$ et $g_L = 1$

II.2 - NIVEAUX ZEEMAN

En l'absence de toute action extérieure, à une énergie donnée d'un électron dans un atome $E_{(n\ell)}$ peuvent correspondre plusieurs représentations spatiales $\psi_{(nm\ell)}$ puisqu'on introduit un nombre quantique supplémentaire (m), et deux états de spin (s) : on dit qu'il y a dégénérescence.

Si on applique un champ magnétique extérieur $\vec{H_0}$, à tout moment magnétique $\vec{M}$ correspond une énergie d'interation $W = -\vec{M}.\vec{H_0}$. Les différents états précédemment dégénérés (m, s) possédant des moments magnétiques de module ou d'orientation différents, cette énergie d'interaction supplémentaire n'a pas la même valeur pour chacun d'eux et lève la dégénérescence. Pour un atome de moment cinétique total $\vec{J}$:

$$W = -\vec{M}.\vec{H_0}$$

$$= m_J \frac{e\mathcal{C}_0}{2m} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot g_L H_0$$

$$= m_J\, g_L\, \beta\, H_0 \qquad \text{avec } \beta = \frac{e\mathcal{C}_0 h}{4\pi m}$$ c'est le magnéton de Bohr

• $m_J = -J, \ldots 0, \ldots +J$, pouvant avoir $2J + 1$ valeurs

L'espace est maintenant "polarisé" dans la direction du champ, c'est à dire que la direction de l'axe de quantification n'est plus quelconque mais est parallèle à celle du champ extérieur.

Donc, sous l'action d'un champ magnétique, un niveau d'énergie correspondant au nombre quantique J (L et S) se décompose en 2 J + 1 niveaux équidistants : les niveaux Zeeman. D'une façon générale, dans un champ de même excitation H_o , l'équidistance $\Delta W = g_L \beta H_o$ entre les niveaux consécutifs dépend du niveau original considéré, puisque le facteur de Landé g_L , lié aux nombres quantiques L et S définissant ce niveau, n'est pas constant.

C'est là l'origine de l'effet optique décrit par Zeeman. Dans le cas de la résonance paramagnétique qui ne met en jeu que les sous-niveaux Zeeman associés à un seul niveau (L, S) initial, il n'y a à considérer que le facteur g_L correspondant, caractéristique de la structure électronique de l'élément étudié.

Lorsque le champ extérieur atteint des valeurs très élevées, on observe des perturbations dans le couplage des moments orbitaux et de spin. Mais la résonance paramagnétique électronique se limite pour des raisons pratiques à l'utilisation de champs magnétiques d'intensités inférieures à celles nécessaires pour produire ces perturbations.

oOo

Pour illustrer l'ensemble de ces résultats, considérons le cas le plus simple, celui d'un atome ne comportant qu'un seul moment magnétique non compensé, le spin d'un électron: $J = S = \pm \frac{1}{2}$ (fig. I-10). (un atome d'hydrogène à l'état fondamental 1 s illustre ce cas, puisque n = 1 donc $\ell = 0$)

Dans ce cas, $g_L = 2$ et les 2 J + 1 = 2 niveaux Zeeman sont séparés du niveau original par l'énergie d'interaction :

$$W = \pm \frac{1}{2} g_L \beta H_o .$$

Ils sont donc distants de $\Delta W = g_L \beta H_o$

$$= 2 \beta H_o$$

En cherchant à préciser l'origine du paramagnétisme des atomes et des molécules nous allons voir que ce cas le plus simple est aussi le plus répandu. En effet la plupart des entités paramagnétiques possèdent un moment dont l'origine est un simple spin électro-

nique non compensé. Il suffit donc d'étudier le cas de l'électron "libre" pour illustrer le principe de la résonance paramagnétique. Un tel électron, sorti de l'atmosphère électronique d'un atome n'a plus de moment cinétique orbital, mais conserve son moment cinétique propre de spin. En raison de la nature relativiste de l'électron, le facteur de Landé correspondant au spin isolé est un peu différent de 2, valeur prévue par la théorie la plus simple exposée ci-dessus. Avec cette correction, le facteur de Landé associé à l'électron libre, g_L, est égal à 2,00229.

oOo

CHAPITRE III

ORIGINE DU PARAMAGNETISME DE LA MATIERE

III. 1 - PARAMAGNETISME ELECTRONIQUE DES ATOMES ET DES MOLECULES :

Résumons la structure électronique de la série des éléments:

Les électrons sont disposés en couches principales (K, L, M.. correspondant au nombre quantique principal n = 1, 2, 3,...) et secondaires (s, p, d... correspondant au nombre quantique orbital ℓ =0, 1, 2,....). Chacun possède une énergie déterminée. On avance dans la classification périodique des éléments en remplissant les couches d'énergies croissantes. Lors du remplissage d'une couche secondaire (n, ℓ) la répartition des électrons entre les différents états quantiques qu'elle possède (m, σ) se fait selon le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund.

- Le principe de Pauli énonce que les électrons d'un même système, un atome par exemple, doivent posséder au moins un nombre quantique différent (m ou σ pour les électrons d'une même couche secondaire qui comprend donc au maximum $2(2\ell + 1)$ électrons).

- Les règles de Hund précisent que les électrons de même énergie (n, ℓ) se répartissent entre les différents états m de la couche secondaire avec leurs spins parallèles (même valeur de σ) de façon à en occuper le plus grand nombre ; puis, lorsque tous les états m sont occupés par un électron, un deuxième électron vient compléter l'état (n, ℓ , m) avec son spin (σ) opposé à celui du premier occupant (tab. I)

On peut distinguer , les couches profondes saturées et la couche extérieure ou couche de valence qui est la seule impliquée dans les liaisons chimiques.

	1 s	2s	2 p		
H	↑				
He	↑↓				
Li	↑↓	↑			
Be	↑↓	↑↓			
B	↑↓	↑↓	↑		
C	↑↓	↑↓	↑	↑	
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
	$\ell=0$	$\ell=0$	m=-1	m=0	m= +1
				$\ell=1$	
	K (n=1)		L (n= 2)		

Tab. I

Mais si on poursuit la classification , des anomalies apparaissent dans le remplissage des couches et certaines couches profondes restent vacantes et ne se remplissent que plus loin dans la classification.

Ce remplissage ultérieur des couches 3d ou 4d par exemple, se fait en respectant encore les règles de Hund. Les atomes correspondants possèdent donc des électrons à spins non couplés dans des couches profondes ; ils forment les séries d'éléments de transition. On peut donc classer les éléments en trois catégories :

- ceux qui ont toutes leurs couches complètes : les gaz rares,
- ceux qui ont toutes leurs couches complètes, sauf la plus extérieure ou couche de valence ,
- ceux qui ont une couche profonde incomplète : les éléments de transition.

oOo

Seuls les atomes ayant la configuration électronique des gaz rares ont un moment cinétique résultant J égal à zéro. En effet, S = 0 tous les pins étant opposés deux à deux et L = 0 puisque l'on peut opposer deux à deux les moments des états + m et - m. Ils n'ont donc pas de moments magnétiques en l'absence de champ extérieur et sont simplement diamagnétiques.

Mais il est énergétiquement si favorable pour les électrons de s'apparier que les autres éléments ne restent pratiquement jamais sous leur forme monoatomique.

Considérons , par exemple, un cristal de fluorure de lithium : sa structure est ionique, chaque atome Li a donné un électron à un atome F assurant une configuration électronique de gaz rare à tous les ions Li^+ et F^- . L'ensemble est stable et n'est plus paramagnétique.

Une molécule d'eau n'est pas ionique : elle est constituée de deux atomes d'hydrogène liés par covalence à un atome d'oxygène Cette liaison covalente résulte d'un appariement des électrons de valence des atomes qui la constituent (fig. I-I2a).

La molécule considérée dans son ensemble ne porte pas de moment magnétique. Le cas des molécules organiques saturées est analogue. Prenons l'exemple du méthane CH_4 (fig. I-I2 b) : dans les molécules organiques, le carbone possède une couche de valence non plus constituée de quatre électrons 2 p dont deux seulement ne sont pas appariés, mais de quatre électrons équivalents placés dans un état dit hydride qui explique la tétravalence chimique du carbone. Ces quatre électrons couplent leurs moments magnétiques avec celui de l'électron des atomes H pour assurer la stabilité de la molécule de méthane : celle-ci n'est donc pas paramagnétique.

Pour l'éthylène, deux paires d'électrons assurent la double liaison , C=C, trois la triple liaison , C≡C , de l'acétylène.

Les molécules organiques conjuguées, c'est-à-dire, possédant deux ou plusieurs liaisons multiples partant d'atomes adjacents (le butadiène (Fig. I-I2 c) ou le benzène (fig. I-I2 d)), comportant deux types d'électrons de liaison :

- les uns ou électrons σ assurent la rigidité du squelette de la molécule en se couplant entre atomes voisins comme dans le cas des molécules saturées, et restent localisés au voisinage de leur atome d'origine, formant les liaisons localisées ;

- les autres , ou électrons π , représentés par l'alternance des liaisons doubles et simples sur la formule développée, sont très mobiles et forment une liaison délocalisée qui couvre l'ensemble ou une partie de la molécule, et augmente sa stabilité. Ils sont placés par paires sur des orbitales moléculaires avec leurs moments opposés. Finalement, la molécule ne porte plus aucun moment magnétique et est encore diamagnétique.

Lorsque ces molécules contiennent des hétéroatomes (N, P, O, S...), les électrons déjà appariés de leur couche de valence

peuvent, soit, participer à la liaison délocalisée formant des électrons π , soit, rester localisés sur l'hétéroatome et garder leur caractère atomique ; ils forment alors une paire libre, ou doublet libre, constituée de deux électrons de moments opposés : les électrons n (cette dénomination est sans rapport avec le nombre quantique principal !).

L'importance des électrons π et n apparaitra dans certains états anormaux de ces molécules qui seront, dans certains cas , paramagnétiques et feront ultérieurement l'objet de notre étude.

Donc, tous les atomes n'ayant pas la configuration électronique de gaz rare sont paramagnétiques mais ils ne peuvent être maintenus sous cette forme sans précautions spéciales.

Ce paramagnétisme disparait lorsque ces atomes adoptent une configuration électronique stable par ionisation ou liaison chimique covalente (diatomicité de la plupart des gaz).

Dans le cas particulier des métaux, les électrons de valence passent dans la bande de conduction où ils s'apparient généralement.

Finalement , seuls les élements des groupes de transition dont les couches électroniques incomplètes sont trop profondes pour pouvoir échanger ou associer des électrons, possèdent des électrons non appariés ou électrons célibataires, quel que soit leur état chimique. C'est le cas de quelques ions métalliques importants en biologie : Co^{++}, Fe^{++}, Cu^{++}, Mn^{++}, Cr^{++}...

oOo

La résonance paramagnétique électronique ne s'adresse donc qu'à un nombre limité d'électrons de la matière. Cette restriction est avantageuse au point de vue pratique, car elle permet l'étude sélective d'états électroniques particuliers. Citons :

- les électrons isolés eux-mêmes :
  - . certains électrons libres dans les bandes de conduction des métaux;
  - . électrons "semi-libres"et "trous" correspondants des semi-conducteurs, associés aux impuretés d'un cristal;
  - . électrons arrachés par un rayonnement électromagnétique et piégés dans une matrice solide.

- les électrons célibataires des couches profondes des ions de transition, isolés ou à l'état de complexes organo-métalliques. Leur susceptibilité paramagnétique varie selon l'état de valence ou les liaisons chimiques, multipliant ainsi les possibilités d'études;

- les électrons célibataires provenant de la fission d'une paire d'électrons moléculaires.

Cette fission correspond généralement à la rupture d'une liaison covalente avec perte d'un atome ou rupture de la molécule en fragments de même taille. Il ne s'agit parfois que d'une simple ionisation moléculaire. Les espèces ainsi obtenues, ou radicaux libres, possèdent un nombre impair d'électrons. En raison de la réactivité associée à cette valence libre, ils tendent rapidement à entrer dans des réactions pouvant apparier cet électron célibataire. Néanmoins, la durée de vie de ces radicaux libres, qu'ils correspondent à des ruptures moléculaires (radiolyse, pyrolyse, photolyse ...) ou à une ionisation (oxydo-réduction électrochimique, enzymatique...) peut être prolongée dans des conditions favorables : piégeage dans des matrices solides (polymères), basses températures....

Certains d'entre eux peuvent être stables dans les conditions normales, les gaz NO ou NO_2 par exemple, ou certains radicaux libres organiques fortement conjugués possédant normalement (diphényl-picryl-hydrazyl, DPPH) ou accidentellement (ion négatif du naphtalène) un nombre impair d'électrons.

- les électrons découplés des molécules possédant un nombre pair d'électrons : biradicaux et états triplets.

Si on fait subir à une molécule une double ionisation, il est évident que les deux électrons restants des paires endommagées s'apparieront et la molécule sera diamagnétique. Mais, pour une molécule possédant deux groupements conjugués séparés par une longue chaîne saturée aliphatique, les électrons restants peuvent être situés sur des orbitales moléculaires localisées aux deux extrémités de la molécule. La molécule possède alors un électron célibataire à chacune de ses extrémités : c'est un biradical qui est paramagnétique. Une telle situation peut s'étendre à un polymère où une molécule peut posséder plusieurs électrons isolés, fortement localisés, formant ainsi un polyradical.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que des atomes ou des molécules à l'état fondamental mais, pour de nombreux composés phosphorescents, l'excitation par la lumière découple deux électrons intialement associés dans une liaison particulière, et aligne leur spin; Un des électrons est dans un état d'énergie différent de l'autre,

mais ils interagissent encore. Le spin total des électrons ainsi associés est 1 et peut prendre trois directions (m_S = - 1, 0, + 1) dans un champ extérieur : on dit que l'on a un état triplet.

Très rarement, on rencontre de tels états à l'état fondamental dans la nature : parmi ces exceptions, l'une est d'importance puisqu'il s'agit de la molécule d'oxygène naturellement paramagnétique.

oOo

Importance relative du spin et du moment orbital : RPE ou RSE

Les électrons responsables du paramagnétisme de la matière sont donc, soit des électrons isolés porteurs d'un simple spin, soit des électrons moléculaires situés sur des orbitales très délocalisées sur une partie ou la totalité de la molécule et généralement asymétriques.

Le plus souvent , il ne correspond pas de moment cinétique au mouvement des électrons sur de telles orbitales ; seul le spin de l'électron contribue alors au moment magnétique associé à la molécule. Seuls les ions de transition portent des électrons célibataires situés sur des orbitales atomiques vraies. Ils possèdent un moment cinétique orbital lorsque ℓ est différent de zéro, Mais pour les plus importants d'entre eux, les éléments de transition du groupe du fer, le milieu environnant agit en bloquant le mouvement. orbital.

En effet, le moment orbital est intimement relié aux liaisons physiques et chimiques moléculaires ou cristallines et ne peut être réorienté sauf dans des systèmes gazeux. Seuls les éléments lanthanides et actinides, qui ont leurs électrons non appariés profondément situés dans l'atome, échappent à ce "blocage".

Dans la grande majorité des cas, le rôle de l'orbite est donc très faible et le paramagnétisme peut être interprété à partir d'espèces atomique ou moléculaires, ou d'électrons isolés, portant simplement un spin électronique non compensé ($J = \mathcal{S} = \pm \frac{1}{2}$ et $g_L = 2$)

Telle est la raison pour laquelle le phénomène de résonance paramagnétique électronique (RPE) est souvent désigné indifféremment par l'expression "résonance de spin électronique" (RSE) principalement chez les anglo-saxons (ESR "electron spin resonance").

III - 2 - NOTIONS DE MAGNETISME NUCLEAIRE

Comme les électrons, certains noyaux atomiques possèdent un moment cinétique intrinsèque, le spin nucléaire, et un moment magnétique associé. Considérés comme fixes dans la molécule, ils ne possèdent pas de moment cinétique lié à un déplacement, du type moment orbital. On peut représenter un noyau comme une sphère ayant une charge électrique + Ze régulièrement répartie sur sa surface, et tournant sur elle-même. Le moment cinétique de rotation correspondant a des valeurs quantifiées :

$$\sigma_{nucl.} = I.\frac{h}{2\pi}$$

I étant le nombre quantique de spin nucléaire, caractéristique d'un isotope donné, multiple de $\frac{1}{2}$ et compris entre 0 et $\frac{9}{2}$ selon l'isotope considéré.

Certains noyaux de nombre de charge Z pair et de nombre de masse A multiple de 4 (ils ont un nombre pair de protons et de neutrons) n'ont pas de moment cinétique propre (I = 0) et, par conséquent pas de moment magnétique de spin ; citons deux d'entre eux particulièrement importants ^{12}C, et ^{16}O. Cette absence est en pratique un avantage car l'universalité de ces noyaux introduirait s'il n'en était pas ainsi, une grande complication dans l'étude des phénomènes liés au magnétisme nucléaire. On peut d'ailleurs utiliser en cas de besoin les isotopes ^{13}C ($I = \frac{1}{2}$ ou ^{17}O ($I = \frac{5}{2}$) à concentration naturelle ou enrichie.

Ce mouvement de rotation entraînant la charge électrique nucléaire, crée un moment magnétique nucléaire M_{nucl} colinéaire à $\sigma_{nucl.}$

Le rapport gyromagnétique nucléaire $\gamma_{nucl.} = (\frac{M}{\sigma})_{nucl.}$ est négatif ou positif selon l'isotope considéré. Ce moment magnétique a un comportement en tout point analogue à celui de l'électron. Placé dans un champ magnétique extérieur $\vec{H}_o$, il ne peut s'orienter que suivant 2 I + 1 directions quantifiées par rapport à $\vec{H}_o$, auxquelles correspondent 2 I + 1 sous-niveaux d'énergie équidistants. L'énergie qui les sépare :

$$\Delta W = \frac{M_{nucl.} H_o}{I}$$

Si l'unité de volume de la matière contient N noyaux identiques, l'orientation statistique de leur moment conduit à une susceptibilité magnétique nucléaire représentable par la formule de Langevin un peu modifiée :

$$\chi_{nucl.} = \frac{I+1}{I} \cdot \frac{N \cdot M_{nucl}^2}{3kT}$$

Le paramagnétisme nucléaire est donc de même nature que

le paramagnétisme électronique mais il est d'un ordre de grandeur très inférieur. En effet, le rapport gyromagnétique nucléaire est une quantité positive ou négative de grandeur variable selon l'isotope considéré, environ mille fois plus petite que celle du rapport gyromagnétique électronique toujours constant et négatif.

Comparons l'électron et le proton :

- $M_{e^-} = s\,\gamma_{el.}\,\frac{h}{2\pi}$ (le magnéton de Bohr de l'électron $\beta_{el.} = \frac{e\mu_o h}{4\pi m_o}$)
  $= s\,\beta_{el.}$ (m_o étant la masse de l'électron)

- $M_{H+} = I_{H^+}\,\gamma_{H^+}\,\frac{h}{2\pi}$ (on pose $\frac{e\mu_o h}{4\pi m_1} = \beta_{nucl.}$ magnéton de Bohr nucléaire)
  (m_1 étant la masse du proton)
  $= 2,79\,\beta_{nucl.}$

- donc : $\frac{M_{e^-}}{M_{H^+}} = \frac{\frac{1}{2}\beta_{el}}{2,79\,\beta_{nucl}} = \frac{1}{5,58} \times \frac{m_1}{m_o} = \frac{1835}{5,58} = 329.$

Les moments magnétiques nucléaires, exprimés en magnétons de Bohr, sont toujours de l'ordre de l'unité (Tabl. n° II). Les vitesses de précession nucléaire, $\omega_o = -\gamma_{nucl} H_o$ (fig. I-13) et l'équidistance des sous-niveaux magnétiques nucléaires sont donc environ mille fois plus petites que les grandeurs électroniques correspondantes. La susceptibilité paramagnétique nucléaire est donc environ 10^6 fois plus faible que la susceptibilité paramagnétique électronique. Elle n'apparait même pas derrière la susceptibilité électronique diamagnétique, 10^4 fois plus grande, dans les mesures statiques.

L'étude du magnétisme nucléaire nécessite donc des techniques particulières :

- observation directe par résonance magnétique nucléaire (RMN)

- observation des interactions des moments nucléaires et électroniques par résonance paramagnétique électronique (RPE). La constance de ces interactions et les analogies pratiques des techniques de RPE et RMN lient de façon intime l'étude des magnétismes nucléaire et électronique.

Tableau II : propriétés magnétiques des isotopes les plus fréquemment rencontrés en biologie.

Isotopes	Abondance naturelle %	Moments magnétiques (magnétons nucléaires)	Spin I
^{1}H	99,9844	+ 2,79270	1/2
^{2}H	0,0156	+ 0,85738	1
^{12}C	98,892	0	0
^{13}C	1,108	+ 0,70216	1/2
^{14}N	99,635	+ 0,40357	1
^{15}N	0,365	- 0,28304	1/2
^{16}O	99,76	0	0
^{17}O	0,037	- 1,8930	5/2
^{19}F	100	+ 2,6273	1/2
^{23}Na	100	+ 2,2161	3/2
^{25}Mg	10,05	- 0,8547	5/2
^{31}P	100	+ 1,1305	1/2
^{33}S	0,74	+ 0,6427	3/2
^{35}Cl	75,4	+ 0,8209	3/2
^{37}Cl	24,6	+ 0,6833	3/2
^{39}K	93,08	+ 0,3909	3/2
^{53}Cr	9,54	- 0,4735	3/2
^{55}Mn	100	+ 3,4610	5/2
^{59}Co	100	+ 4,6388	7/2
^{63}Cu	69,09	+ 2,2206	3/2
^{65}Cu	30,91	+ 2,3790	3/2

CHAPITRE IV

PRINCIPE DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE

Le phénomène de résonance paramagnétique consiste à induire des transitions entre les différents états quantifiés qu'un moment magnétique électronique ou nucléaire peut avoir lorsqu'il est placé dans un champ magnétique extérieur. Les deux aspects, électromécanique classique et purement quantique, du phénomène rendent compte différemment du mécanisme de la résonance et mènent cependant aux mêmes conclusions. La connaissance de ces deux interprétations n'est pas superflue ; elle permet une interprétation plus imagée des divers aspects du phénomène, et la compréhension des résultats publiés selon l'un ou l'autre modèle.

IV. 1 - EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE STATIQUE ET DYNAMIQUE.

L'aimantation macroscopique d'une substance est fonction du degré d'orientation des moments magnétiques élémentaires qu'elle contient. Considérons une population de spins électroniques indépendants : placés dans un champ magnétique $\vec{H}_o$, ils n'ont que deux orientations possibles par rapport à la direction de ce champ. A chacune d'elles correspond un mouvement de précession rapide des moments magnétiques autour de la direction du champ. Les moments magnétiques apparents ont donc pour module $M_{//}$, projection du moment magnétique de spin sur le champ, et sont orientés parallèlement ou anti-parallèlement au champ ; l'excès d'énergie des derniers sur les premiers ΔW est égal à $g_L \beta H_o$.

Si N_1 est la population du niveau le plus bas, N_2 celle du niveau le plus haut, selon la distribution statistique de Boltzmann, le rapport de ces populations est représenté par l'expression :

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta W}{KT}}$$

(K est la constante de Boltzmann, T la température absolue)

L'énergie ΔW séparant les sous-niveaux Zeeman est toujours très faible, même pour les valeurs usuelles les plus élevées du champ H_o ; elle est toujours très inférieure au quantum thermique d'énergie kT : considérons par exemple des spins électroniques placés dans un champ de 3.300 Gauss :

	Température ordinaire 300° K (27°C)	Azote liquide 77°K(-196°C)	Hélium liquide 4°K(-296°C)
$\frac{\Delta W}{kT}$	$1,48.10^{-3}$	$5,76.10^{-3}$	$1,05.10^{-1}$
$1-\frac{N_2}{N_1}$	0,00074	0,0029	0,05

L'excès de N_1 sur N_2 est toujours très faible même aux températures les plus basses réalisables pratiquement au laboratoire. Il est encore plus faible pour des spins nucléaires pour lesquels ΔW est 10^3 fois plus petit que pour les électrons.

La mesure de la susceptibilité statique correspondante est difficile -(pratiquement impossible pour les noyaux) et ne donne qu'une image macroscopique des propriétés magnétiques de la substance dont il n'est possible de tirer qu'un nombre limité d'informations. mations.

Si, par une méthode quelconque, il est possible de faire basculer des moments de l'état le plus stable à l 'état le plus énergétique, la mesure de l'énergie nécessaire à cette opération ou de tout autre phénomène lié à cette perturbation fournit un moyen d'étude des états magnétiques de la matière beaucoup plus sensible et sélectif que les mesures statiques de la susceptibilité.

Dans ce cas, les populations N_2 et N_1 ne correspondent plus à la température du milieu ambiant ; elles permettent de définir une nouvelle température T_s , ou température de spin du système, supérieure à la température ambiante T, telle que le rapport

$$\frac{N_2}{N_1} \quad \text{soit égal à } e^{-\frac{\Delta W}{kT_s}}$$

Le système de spins tend à dissiper son excès d'énergie par des processus dits de relaxation pour regagner l'état d'équilibre thermique statique. Si ces processus sont suffisamment rapides pour

compenser l'excitation artificielle, on aboutit à un nouvel équilibre dynamique permettant une expérimentation continue.

Mais cette absorption d'énergie ne peut se faire que dans des conditions bien définies : les conditions de résonance.

IV.2 - LE MODELE ELECTROMECANIQUE DE BLOCH

Le principe de la résonance, tel qu'on le rencontre dans de multiples aspects de la physique, peut se résumer ainsi : lorsqu'un système dynamique possède une fréquence propre, ν_o, c'est à dire lorsque, convenablement excité puis abandonné à lui-même, il présente un mouvement périodique à cette fréquence, sa réponse à une perturbation extérieure de fréquence ν est très intense lorsque ν est voisine de ν_o. Citons l'exemple d'une balançoire ou d'un circuit radio-électrique pour lesquels des impulsions répétées même légères peuvent entretenir des phénomènes de grande amplitude, si la fréquence de ces impulsions correspond aux fréquences d'oscillations propres de ces systèmes.

Un atome ou une molécule paramagnétiques placés dans un champ magnétique statique H_o possèdent une telle fréquence propre : la fréquence de précession de Larmor de leur moment magnétique M:

$$\nu_o = -\frac{\gamma H_o}{2\pi}$$

On dispose là d'un moyen pour leur transférer de l'énergie. Si on superpose perpendiculairement à $\vec{H_o}$ un champ magnétique alternatif $\vec{H_1}$, de fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ et d'excitation très inférieure à celle de H_o, l'effet de cette perturbation périodique sur $\vec{M}$ sera négligeable si ν est différent de ν_o. Le champ alternatif H_1 vibrant sinusoïdalement dans la direction y'y (fig. I-14) peut être considéré comme équivalent à la somme de deux champs h_1 et h'_1 d'amplitude constante et tournant en sens opposés dans le plan x, o, y, avec la vitesse angulaire $+\omega - \omega$, en phase dans la direction y'y, leur amplitude étant égale à la moitié de l'amplitude maximum du champ alternatif H_1. La composante h'_1 tournant en sens inverse de la précession de $\vec{M}$ ne pourra avoir d'action sur le moment puisqu'ils ne seront pratiquement jamais en phase. La composante h_1 tourne dans le même sens que $\vec{M}$; si la vitesse angulaire ω est nettement différente de ω_o, ils ne peuvent rester en phase et n'interagissent pas de façon effective.

Mais, lorsque $\omega = \omega_o$, on atteint la condition de résonance, les deux phénomènes sont en phase et vont pouvoir transférer de l'énergie.

Le champ h_1 soumet alors le moment $\vec{M}$ à un couple magnétique qui tend à retourner son orientation dans la deuxième position permise . De l'énergie est transférée au moment $\vec{M}$ qui doit changer son nombre quantique m_J . Ce mécanisme peut fonctionner dans les deux sens, le moment $\vec{M}$ peut restituer ainsi cette énergie et revenir dans son état initial.

Relaxation longitudinale ou amortissement de l'aimantation statique :

A l'équilibre thermique l'échantillon de matière porteur du système de spins possède un moment magnétique résultant, $\vec{\mathcal{M}}$ $[\vec{\mathcal{M}} = (N_1 - N_2)\, M_{//}]$, parallèle au champ $\vec{H}_0$. Ce moment et l'aimantation correspondante ($\chi_0 = \frac{\mathcal{M}_0}{H_0}$, si $N = N_1 + N_2$ est le nombre de spins par unité de volume), varient avec la température du milieu ambiant. Il faut donc un moyen d'informer le système de spins de cette température. Si on considère les mouvements internes atomiques et moléculaires du milieu, liés à l'agitation thermique, il en est parmi ceux-ci qui intéressent des particules portant des moments magnétiques et qui produisent donc des champs magnétiques oscillant au hasard. Certains de ces champs ont des composantes de fréquence égale à la fréquence de précession des spins . Ces composantes ont la même action que le champ tournant h_1, et permettent le transfert d'énergie, dans un sens ou dans l'autre, entre le système de spins et le milieu ambiant, afin d'égaliser la température de spin T_S et la température ambiante. Ce mécanisme explique le retour à l'équilibre d'une population de spins perturbée par résonance, ou l'amortissement de l'aimantation lorsqu'on cesse d'appliquer le champ extérieur H_0. Ce n'est pas un processus instantané, il suit une loi exponentielle dont la constante de temps est appelée temps de relaxation T_1 ou temps de relaxation spin-réseau. Le terme de réseau représente, par généralisation des systèmes cristallins, tous les degrés de liberté du milieu ambiant, quelle que soit sa structure, à l'exception du système de spins.

Relaxation transversale ou amortissement de la résonance (fig.I-15)

Considérons un ensemble de N moments magnétiques de spins électroniques centrés au point 0 ; lorsqu'on applique le champ $\vec{H}_0$, les différents moments se répartissent au hasard sur le cône de sommet O, lieu de leur mouvement de précession. En raison du léger excès de N_1 sur N_2 , la résultante totale $\vec{\mathcal{M}}$ est colinéaire et a le même sens que $\vec{H}_0$. Lorsqu'on applique le champ alternatif $\vec{H}_1$ perpendiculairement à $\vec{H}_0$, et que ce champ vibre à la fréquence de résonance, sa composante h_1 tend à faire basculer un certain nombre de moments d'un état quantique à l'autre, mais aussi tend à communiquer une certaine cohérence de phase au mouvement de

précession des différents moments, chacun d'eux suivant h_1 dans sa rotation avec le même retard de phase, car le couple magnétique que ce champ leur fait subir tend à les aligner .

Aussi la résultante $\vec{\mathcal{M}}$ s'écarte de la direction de $\vec{H}_o$ et se met à tourner autour de cet axe à la même fréquence que le mouvement de précession. L'aimantation macroscopique moyenne a toujours la direction de $\vec{H}_o$, mais il apparait une composante de la magnétisation dans le plan x, O, y qui est nulle en moyenne dans le temps, car elle est d'amplitude constante et tourne régulièrement à la vitesse angulaire ω_o . Dans une direction quelconque de ce plan il apparait donc une magnétisation alternative sinusoïdale qui peut permettre de détecter et de mesurer le phénomène de résonance paramagnétique.

Lorsque les conditions de résonance sont réalisées, cette cohérence dans le mouvement de précession des moments magnétiques élémentaires ne s'établit pas instantanément ; elle ne disparait pas non plus instantanément si l'on cesse d'appliquer le champ alternatif H_1. La cinétique est de premier ordre, et est caractérisée par un temps de relaxation transversale ou temps d'amortissement de la résonance T_2. Ce temps de relaxation est souvent nommé <u>temps de relaxation spin-spin</u>. Il trouve en effet son origine dans le système de spins lui-même : l'un des moments peut agir comme un champ tournant vis à vis de ses semblables ; ils peuvent ainsi échanger deux à deux leur énergie

$$(m_J = +\frac{1}{2} \rightleftarrows m_J = -\frac{1}{2})$$

On peut montrer que ces interactions spin-spin limitent la durée de la cohérence de phase des différents moments.

On remarque que T_1 correspond à un échange d'énergie entre le système de spins et le milieu ambiant mais que T_2 n'altère pas l'énergie totale du système de spins. T_2 a parfois une origine expérimentale : le degré d'homogénéité du champ H_o (particulièrement important en RMN). A une hétérogénéité du champ, correspond en effet une hétérogénéité des fréquences de précession des différents moments ($\omega_o = -\gamma . H_o$). S'ils partent en phase, ils se désaccordent alors rapidement et T_2 diminue. En fait , $\vec{H}_o$ est la somme du champ extérieur appliqué et d'un champ intérieur ou champ local propre à l'échantillon : si celui-ci est de faible viscosité, les mouvements moléculaires sont rapides devant la fréquence de précession, et le champs local paraît en moyenne nul. Si la viscosité augmente, les fluctuations du champ local sont moins rapides et T_2 diminue.

Lorsque les conditions de résonance sont établies : application d'un champ alternatif $\vec{H}_1$

1 - d'excitation très inférieure à celle de $\vec{H}_o$

2 - de fréquence égale à celle du mouvement de précession des moments magnétiques étudiés

3 - ayant au moins une composante perpendiculaire à la direction du champ statique $\vec{H}_o$

(dans certaines conditions, dans des milieux solides ou pour des états de multiplicité supérieure à deux, il est possible d'observer la résonance avec un champ H_1 parallèle à H_o),

On dispose de deux possibilités expérimentales d'étude du phénomène :

- la mesure directe de l'énergie absorbée par le système de spins (méthode convenant bien à la RPE)

- la mesure de la composante magnétique alternative induite par résonance perpendiculairement à $\vec{H}_o$ (méthode préférable pour la RMN)

oOo

Cette représentation électromécanique du phénomène de résonance paramagnétique permet une formulation quantitative simple du phénomène et de ses conséquences (On trouvera ce développement mathématique, établi par Bloch, dans les différents ouvrages théoriques cités en référence)

Elle permet de définir la susceptibilité paramagnétique dynamique d'une substance comme une grandeur complexe : $\chi = \chi' - j\chi''$ $(j = \sqrt{-1})$

Le terme imaginaire χ'' est proportionnel à l'énergie absorbée à partir du champ alternatif appliqué H_1 ; le terme réel χ' correspond au phénomène de dispersion toujours associé à l'absorption au voisinage de la résonance.

Il y a donc un parallélisme complet entre la susceptibilité magnétique dynamique χ et la constante diélectrique ε d'une substance, c'est à dire entre la dispersion et l'absorption paramagnétique résultant de transitions dipolaires magnétiques, et la dispersion et l'absorption diélectrique résultant de transitions dipolaires électriques, induites respectivement par le champ magné-

tique et le champ électrique de l'onde électromagnétique excitatrice .

IV. 3 - LE MODELE QUANTIQUE

La description précédente du phénomène de résonance fait déjà appel à la théorie quantique puiqu'elle considére les particules individuellement et impose à leur moment des directions quantifiées dans l'espace. Une théorie purement quantique du phénomène est seule rigoureuse et permet le calcul des multiples interactions qui déterminent l'allure de la raie d'absorption. Elle permet enfin une description plus simple du phénomène pour des systèmes comportant plus de deux niveaux magnétiques.

Le phénomène de résonance paramagnétique consiste à induire des transitions entre les sous-niveaux Zeeman d'énergie d'un système comportant un moment magnétique et placé dans un champ magnétique statique. D'après la relation fondamentale de Bohr, le passage du niveau mJ au niveau m'J correspond à l'émission ou à l'absorption d'un quantum $h\nu = \Delta W$, ΔW étant la différence des énergies de l'état final et de l'état initial. Si ΔW est négatif, on a absorption d'un quantum $h\nu$ du rayonnement de fréquence ν , si ΔW est négatif, il y a émission du même quantun. La mécanique quantique introduit une règle supplémentaire dite règle de sélection:

Les seules transitions "permises" sont celles qui se font entre niveaux dont les nombres quantiques m_J ne diffèrent que d'une unité, soit $\Delta m_J = \pm 1$, les autres transitions par exemple, $\Delta m_J = 2$, sont "interdites".

Par exemple , si J = 1, à $m_J = -1, 0, +1$ correspondent trois niveaux Zeeman et il n'est pas possible de passer directement de l'état $m_J = \pm 1$ à l'état $m_J = \mp 1$, ce qui correspondrait à l'émission ou l'absorption d'un quantum d'énergie $h\nu$ double de celle associée aux transitions permises $\Delta m_J = \pm 1$.

Il suffit donc de considérer un système à deux niveaux, par exemple une population de spins électroniques ($\mathcal{M} = \pm \frac{1}{2}$).

Lorsque ce système est placé dans le champ statique $\vec{H}_o$ l'énergie qui sépare les deux niveaux Zeeman ΔW est égale à $g_L \beta H_o$.

Une transition de l'état $\mathcal{M} = -\frac{1}{2}$ à l'état $\mathcal{M} = +\frac{1}{2}$ correspond donc à l'absorption du quantum d'énergie $h\nu$ égale à ΔW. Il faut donc que :

$$\boxed{h\nu = g_L \beta H_o} \quad \text{soit} \quad \nu_{Mc/s.} = 2,8026\, H_o \text{ (gauss)}$$

On retrouve ainsi directement la condition de résonance ($\omega = \omega_o$). Dans la théorie quantique le champ magnétique alternatif H_1 de fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ est un ensemble cohérent de photons d'énergie $h\nu$. A la résonance, il peut y avoir absorption d'énergie aux dépens du champ H_1 par quanta $h\nu$. La condition de résonance prend donc l'aspect d'une condition de conservation de l'énergie.

Les énergies séparant les niveaux Zeeman sont toujours très faibles (de l'ordre de 10^{-5} eV pour les électrons, et 10^{-7} eV pour les noyaux). Les fréquences correspondantes sortent du domaine de la spectroscopie optique visible ou infra-rouge. Par exemple, pour les spins électroniques, avec $H_o = 3.600$ gauss, $\nu = 10.000$ Mc/s, soit $\lambda = 3$ cm ; pour des spins protoniques, avec $H_o = 15.000$ gauss, $\nu = 60$ Mc/s, soit $\lambda = 5$ m. Ces ondes métriques ou centimétriques appartiennent au domaine des ondes hertziennes du spectre électromagnétique (tableau III). Mais les spectroscopies hertzienne et optique ne diffèrent pas seulement par les longueurs d'ondes qu'elles utilisent.

Comparaison d'un phénomène de résonance dans les domaines optique et hertzien.

a - Considérons deux niveaux d'énergie d'un électron dans un atome ($E_{n1,\ell 1}$, et $E_{n2,\ell 2}$).

La différence d'énergie $\Delta W = E_{n_2 \ell_2} - E_{n_1 \ell_1}$ est de l'ordre de quelques eV : on peut passer de l'état le plus stable à l'état excité par absorption d'un quantum $h\nu$ correspondant à une excitation par une onde électromagnétique visible ou ultraviolette (fig. I-I6b)

Dans une population de N atomes identiques en équilibre thermique, le niveau excité n'est pas peuplé ($N_2 \simeq O$) car $\frac{h\nu}{kT}$ est beaucoup plus grand que l'unité, aussi grande que puisse être la température dans les limites de stabilité des milieux étudiés. Si on peuple le niveau supérieur par excitation avec un rayonnement de fréquence $\nu = \frac{\Delta W}{h}$; la durée de vie de l'état excité d'un électron étant très courte, la population N_2 reste pratiquement toujours nulle.

En effet, le retour d'un état excité à l'état fondamental peut se faire par émission d'un photon selon deux mécanismes :

- une émission spontanée de probabilité A

- une émission induite par le rayonnement incident de fréquence ν , ou émission stimulée d'Einstein, de probabilité B' égale à la probabilité B d'absorption d'un quantum $h\nu$ du même rayonnement incident (ce phénomène est à l'origine du mécanisme d'amplification MASER ou LASER). Einstein a montré que : $\frac{A}{B} = \frac{8\pi h}{c^3} \cdot \nu^3$

Du point de vue statistique, l'importance relative des trois phénomènes d'abosrption, d'émission induite et d'émission spontanée est proportionnelle au produit des populations des niveaux de départ et de la probabilité intrinsèque de chacun de ces phénomènes. Par exemple, les rapports :

$$\frac{\text{puissance émise spontanément}}{\text{puissance émise induite}} = \frac{P_{(A)}}{P_{(B')}} = \frac{N_2 A}{N_2 B'} \sim \nu^3$$

$$\frac{\text{puissance émise induite}}{\text{puissance absorbée}} = \frac{P_{(B')}}{P_{(B)}} = \frac{N_2 B'}{N_1 B} = \frac{N_2}{N_1}$$

Dans le domaine optique, N_2 est négligeable, à l'équilibre commme sous excitation, car la fréquence ν est très élevée donc la durée de vie spontanée d'un état excité est très faible, de l'ordre de 10^{-8} secondes.

L'énergie réémise spontanément n'étant pas détectée par les méthodes habituelles de spectroscopie, toute la puissance absorbée est mesurable. Elle est porportionnelle à N ($\simeq N_1$), à la puissance incidente et à la probabilité B.

b - Considérons la population des spins électroniques (Fig. I-16a)

ΔW et $h\nu$ sont très petits. $\frac{\Delta W}{kT}$ est très inférieur à 1, même aux très basses températures ; aussi, à l'équilibre thermique, N_2 est à peine inférieur à N_1.

La fréquence ν est environ 10^4 fois plus faible que précédemment dans le cas des électrons, 10^7 fois dans le cas de noyaux, aussi la probabilité de l'émission spontanée est très faible et la durée de vie spontanée d'un état excité est pratiquement infinie. B et B' étant égaux, l'excès de la puissance absorbée sur la puissance émise, proportionnel à celui de la population N_1 sur la population N_2, est très faible.

Comme il n'est pas possible de distinguer un photon émis par induction d'un photon incident, car ils sont cohérents, on ne peut mesurer que la différence des puissances absorbée et émise induite. Cette différence, proportionnelle à $N_1 - N_2$ est toujours

très faible. La sensibilité des méthodes spectroscopiques dans ce domaine de fréquence est donc très limitée. Il faut augmenter N (nombre de centres paramagnétiques par unité de volume) au maximum, c'est à dire se limiter à l'étude des phases condensées de la matière, liquide ou solide.

Saturation de la résonance et relaxation :

Lorsqu'on applique le champ magnétique alternatif H_1 , l'absorption (N_1B) prédomine sur l'émission induite (N_2B') puisqu'à l'équilibre N_1 est supérieur à N_2, il y a donc tendance à l'égalisation de ces deux populations. Le retour à l'équilibre thermique se fait par échange d'énergie entre le système de spins et le milieu ambiant ou réseau qui joue le rôle de thermostat en raison de sa capacité calorifique très grande comparée à l'énergie totale du système de spins. Cet échange est caractérisé par le temps de relaxation spin-réseau T_1. Cette relaxation spin-réseau est un phénomène d'émission induite. Les mouvements d'agitation thermique du milieu ambiant créent en effet, des fluctuations du champ magnétique local dont certaines composantes peuvent avoir la fréquence de résonance.

Si l'intensité du rayonnement excitateur H_1 est très grande, l'absorption peut déborder les possibilités de relaxation thermique, il y a alors égalisation des populations N_1 et N_2. La puissance émise induite tend alors à égaler la puissance absorbée , et la résonance ne peut plus être observée : on dit qu'il y a phénomène de saturation. En optique, où l'émission stimulée est négligeable, un tel phénomène n'existe pas.

La magnétisation de la substance se produit donc en deux stades :

- Un équilibre du système de spins (à énergie constante) qui détermine la relation de phase établie entre les spins à la résonance. Lorsque les électrons échangent leurs spins deux à deux ($\mathcal{M} = +\frac{1}{2} \rightleftarrows \mathcal{M} = -\frac{1}{2}$),en raison du principe d'incertitude, la cohérence de phase de l'ensemble est altérée. Le temps de relaxation correspondant est le temps de relaxation spin-spin T_2.

- Un échange d'énergie entre le système de spins et le réseau tendant à rétablir l'équilibre thermique avec une cinétique caractérisée par le temps de relaxation spin-réseau T_1.

Du point de vue quantique, pour pouvoir diviser la substance en deux systèmes, les spins et le réseau, il est nécessaire que les interactions spin-spin soient beaucoup plus fortes que les interactions entre les spins et les autres degrés de liberté de la substance ; c'est à dire $T_1 \gg T_2$, condition qui n'était pas nécessaire dans la théorie de Bloch. Ces temps de relaxation déterminent la durée de

vie des états excités ; la largeur spectrale de la raie d'absorption sera essentiellement fonction de T_2.

La diversité et la multiplicité des interactions magnétiques dans la matière à l'état condensé liquide ou solide, compliquent généralement l'allure de la raie d'abosrption ; mais, loin d'être un inconvénient, ce polymorphisme est un précieux moyen d'investigation de la structure de la matière.

Nous en verrons un exemple au cours de l'étude des états triplets moléculaires.

oOo

Fig. I-14

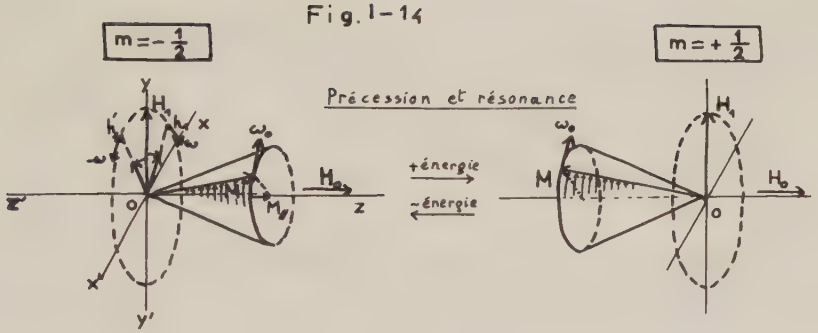


Fig. I-15

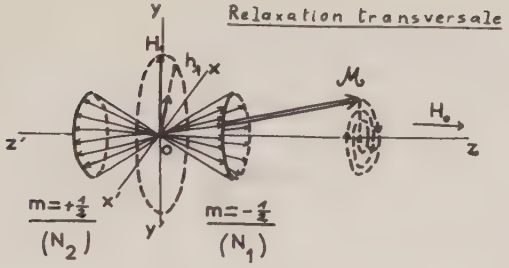
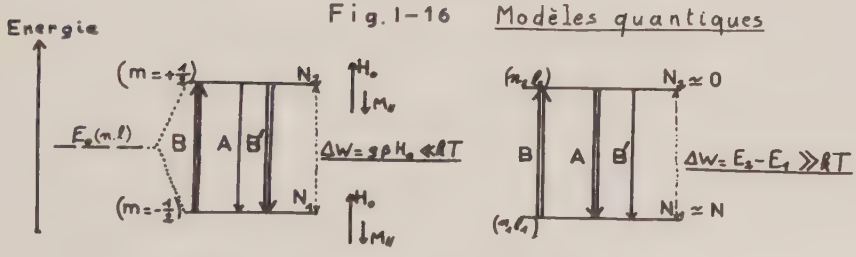


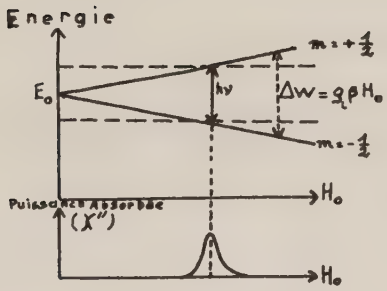
Fig. I-16 Modèles quantiques



a) Résonance Paramagnétique

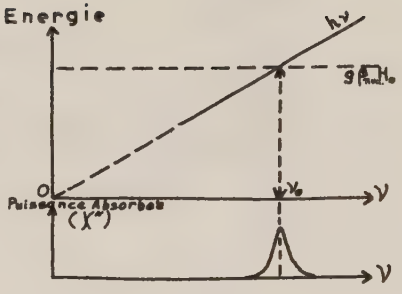
b) Résonance Optique

Fig. I-17



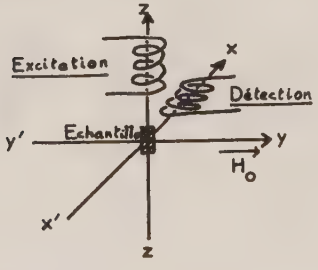
R.P.E.

Fig. I-18



R. M. N.

Fig. I-19



CHAPITRE V

PRINCIPE D'UNE EXPERIENCE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE

D'après la condition de résonance, $h\nu = g_L \beta H_o$, on dispose de deux paramètres expérimentaux variables pour explorer les possibilités de résonance, c'est-à-dire pour connaître les spectres d'absorption ou de dispersion paramagnétiques :

- la fréquence du champ hyperfréquence H_1 : $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$
- la grandeur de l'excitation du champ magnétique statique H_o qui détermine la vitesse angulaire de précession des moments magnétiques : $\omega_o = - \gamma H_o$

Dans tout dispositif convenant à une telle expérience, il faut donc maintenir fixe l'un de ces paramètres et étudier la résonance en faisant varier l'autre de façon continue autour de la valeur convenant le mieux à la résonance.

V.1.- CAS DE LA RESONANCE ELECTRONIQUE

Les fréquences de résonance paramagnétique électronique correspondent au domaine des ondes hertziennes centimétriques ou micro-ondes (SHF "Super High Frequency" de la nomenclature internationale) pour les intensités des champs statiques réalisables couramment au laboratoire (inférieurs à 15.000 à 25.000 gauss). Les techniques radio-électriques correspondantes reposent essentiellement sur l'utilisation des oscillateurs "klystrons", des guides d'ondes et cavités résonantes dont les dimensions sont adaptées à la longueur d'onde du rayonnement électro-magnétique pour lequel ils sont conçus. L'appareillage correspondant est donc essentiellement réalisé pour travailler à fréquence ν fixe.

En apparence, il serait préférable d'utiliser la plus haute fréquence ν compatible avec les valeurs courantes maxima de H_o (20.000 gauss par exemple), puisqu'à température donnée, la différence des populations $N_1 - N_2$, donc la sensibilité de la méthode, est d'autant plus grande que l'énergie $g_L \beta H_o$ est plus élevée. Mais des considérations pratiques imposent une limite inférieure aux dimensions de l'appareillage, donc aux longueurs d'onde utilisées.

Finalement, la valeur presque universellement adoptée, λ = 3 cm, correspond à une fréquence ν = 10.000 Mc/s, et pour un système de spins électroniques (g_L = 2), la résonance s'observe autour d'une valeur de l'induction du champ magnétique H_o égale à 3.600 gauss. C'est d'ailleurs , une valeur de l'induction autour de laquelle il est facile de faire varier un champ magnétique de façon continue tout en lui maintenant une bonne stabilité (fig. I-17).

V.2. - CAS DE LA RESONANCE NUCLEAIRE

Les fréquences de résonance paramagnétique nucléaire correspondent au domaine des ondes hertziennes métriques (VHF "very high frequency" et HF "high frequency" de la nomenclature internationale). Les techniques radioélectriques correspondantes reposent essentiellement sur l'utilisation de bobines d'induction et d'oscillateurs solides, pour la production comme pour la détection des champs magnétiques alternatifs HF. Ces techniques sont beaucoup plus souples dans leur utilisation que les précédentes, et permettent d'utiliser les plus petites longueurs d'onde associées aux valeurs les plus élevées possible de l'induction du champ magnétique statique H_o. On améliore ainsi au mieux la sensibilité de la méthode.

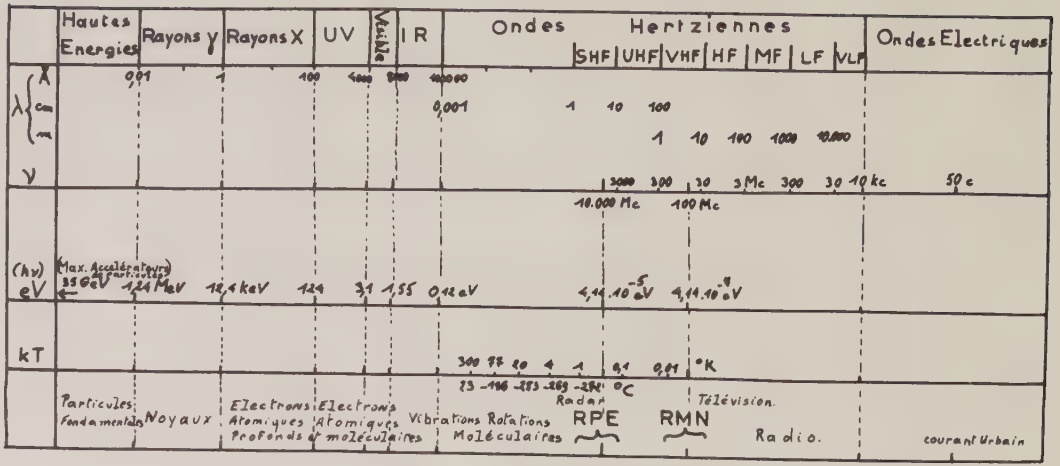
Les appareils les plus utilisés comportent des aimants permanents ou des électroaimants permettant de produire des champs d'induction de 15.000 à 25.000 gauss, et utilisent des fréquences ν adaptées à l'isotope étudié (Fig. I-13) situées entre 5 et 100 Mc/s. On étudie alors la résonance à champ H_o fixe et à fréquence ν variable autour de la fréquence de précession de l'isotope étudié (Fig.I-18).

En RPE la mesure de l'absorption (ou éventuellement de la dispersion) se fait directement à partir des perturbations qu'elle entraine sur le système qui produit le champ alternatif H_1.

En RMN, on préfère mesurer la composante magnétique alternative qui apparaît à la résonance dans une direction quelconque perpendiculaire à $\vec{H}_o$. Dans une bobine, dont l'axe coïncide avec x'x (fig. I-19), donc perpendiculaire au champ H_1 , la composante alternative M_x de la magnétisation M_{xy} induite à la résonance dans le plan perpendiculaire à $\vec{H}_o$ (fig. I-15), fait apparaître par induction une force électromotrice qui permet la mesure de la suscepti-

TABLE III

Vue d'ensemble du spectre électro-magnétique



h = 6,62519 . 10^{-27} erg. sec.

k = 1,38053 . 10^{-16} erg. d^{o-1}

1eV ~ 1,602 . 10^{-12} erg

1°C = T°K − 273

k : kilo 10^3
M : Méga 10^6
G : Giga 10^9

VLF : Very Low Frequency
LF : Low "
MF : Mean "
HF : High "
VHF : Very High Freq.
UHF : Ultra " "
SHF : Super " "

bilité magnétique dynamique complexe :

$$\chi = \frac{M_x}{h_x}$$

donc l'enregistrement du spectre d'aborption ou de dispersion paramagnétique. (h_x est la composante selon l'axe x'x du champ magnétique tournant h_1). On mesure en quelque sorte le couplage réalisé entre les deux bobines par la substance paramagnétique étudiée ; ce couplage est nul en dehors de la résonance puisque les deux bobines sont disposées perpendiculairement l'une à l'autre.

Il faut noter qu'en RPE comme en RMN, l'étude de la dispersion magnétique, qui se fait dans des conditions expérimentales légèrement différentes de celles de l'étude de l'absorption paramagnétique, est en général négligée.

V.3.- VUE D'ENSEMBLE DES ETUDES SPECTROSCOPIQUES DE LA MATIERE

Le Tableau III permet de situer la spectroscopie magnétique nucléaire et électronique dans l'ensemble du spectre des radiations électromagnétiques ; parallèlement aux échelles de longueurs d'onde, λ , et de fréquence, $\nu = \frac{c}{\lambda}$, on a placé l'échelle d'énergie des quanta corresponds, $W = h\nu$, exprimée en électrons-volts, et situé les quanta d'énergie thermique , kT, pour des températures allant de 10^{-2} à 300°K. On a enfin indiqué à quel niveau d'organisation de la matière correspondent ces énergies.

Schématiquement, les méthodes de spectroscopie optique et hertzienne diffèrent nettement pour trois raisons :

1 - Elles se situent dans des domaines de fréquences, donc d'énergies, totalement différents. Les énergies mesurées par spectroscopie optique sont des grandeurs caractéristiques immuables du système absorbant, on ne peut les étudier qu'à fréquence ν variable. Par contre, les énergies des niveaux magnétiques du système absorbant sont fonction d'un facteur extérieur , H_o, grandeur de l'excitation du champ statique appliqué ; on dispose donc pour leur étude de deux paramètres variables indépendamment : ν et H_o.

2 - Les transitions spontanées entre sous-niveaux magnétiques sont pratiquement interdites, seules les transitions induites d'émission ou d'absorption sont possible. Entre niveaux optique, l'émission induite ne s'observe que dans des cas exceptionnels (LASER). Les transitions optiques induites (absorption) sont presque toujours de nature dipolaire électrique, alors que les transitions magnétiques sont exclusivement des transitions dipolaires magnétiques. Aussi, la probabilité intrinsèque de ces dernières, représentée par les

coefficients d'Einstein B et B', est au moins 10^4 fois plus faible que celle des transitions optiques. Enfin, à nombre de transitions observables égal, les puissances émises en jeu sont beaucoup plus faible, l'énergie de chaque quantum étant 10^4 ou 10^7 fois plus petite : (Tableau IV) .

(Grandeurs relatives)

	Optique	RPE	REM
Energie ($h\nu$)	1	10^{-4}	10^{-7}
Coefficient B ou B'	1	10^{-4} à 10^{-6}	
Population efficace	$N(=N_1 + N_2) \simeq N_1$	$(N_1 - N_2)$	

A flux d'énergie incidente égal, (proportionnel à $|H_1|^2$ pour l'onde incidente hertzienne) les méthodes de la spectroscopie hertzienne sont beaucoup moins sensibles que celles de la spectroscopie optique. Malgré la grande sensibilité des méthodes de détection radioélectriques, il faut nécessairement que N (nombre de centres paramagnétiques de l'échantillon) soit grand, c'est à dire que RPE et RMN ne peuvent étudier que des espèces paramagnétiques à forte concentration dans des milieux solides ou liquides.

Le nombre de photons mis en jeu est toujours énorme (à 10.000 Mc/s, une puissance de 1 mW représente un flux de $1,5.10^{20}$ photons/s.)

Ce très grand nombre de photons permet de considérer l'onde hertzienne incidente d'un point de vue électromagnétique classique, et de mesurer la phase des différents phénomènes avec une grande précision.

3 - Enfin, l'allure spectrale des raies d'absorption est très différente :

- En optique la raie est généralement simple. Sa largeur, liée à la durée de vie spontanée de l'état excité, est toujours faible. Si on choisit la largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ comme référence, le rapport $\frac{\Delta\omega}{\omega_0}$ est très petit.

- En résonance paramagnétique, la largeur naturelle de la raie d'absorption est infiniment petite en raison de la durée de vie spontanée très grande des états excités ; elle disparait toujours derrière l'élargissement et la structure de la raie dus aux interactions magnétiques et électriques des moments en résonance et du milieu ambiant, aux "forces d'échange" et aux mouvements thermiques. Les énergies mises en jeu dans ces perturbations sont d'un ordre de grandeur comparable à celle transférée lors d'une transition non perturbée. La largeur relative de la raie d'absorption $\frac{\Delta\omega}{\omega_o}$ peut être de l'ordre de l'unité.

Les radiations excitatrices utilisées sont si monochromatiques que leur largeur spectrale est toujours très inférieure aux largeurs des raies d'absorption. Aussi l'allure plus ou moins complexe du spectre d'absorption paramagnétique peut être facilement résolue, ce qui offre de nombreuses possibilités d'investigations de l'espèce paramagnétique étudiée et des actions qu'elle subit.

oOo

DEUXIEME PARTIE

ETUDE MAGNETIQUE DES ETATS TRIPLETS MOLECULAIRES

oOo

Depuis la première expérience de RPE réalisée par le russe Zavoiskyi en 1944 et les premières expériences réalisées sur des matériaux biologiques par l'école de B. Commoner vers 1954, les études de RPE se sont étendues à d'innombrables champs d'investigations et représentent de nos jours un des domaines les plus exploités de la chimie physique.

Aussi, les aspects instrumentaux et techniques, et l'ensemble des applications de la RPE ne peuvent être présentés dans le cadre limité de cet expoosé. Nous renvoyons le lecteur à la littérature publiée sur ce sujet. Nous avons pour cela regroupé, en les commentant rapidement, les éléments principaux de la bibliographie : livres traitant directement ou indirectement de la RPE ((1) à (15)) et les principales revues d'ensemble des applications physico-chimiques ((16) à (38)) et biologiques ((39) à 57)). Les publications traitant de sujets particuliers, qui se comptent par milliers, ne sont pas mentionnées en dehors des travaux liés directement aux nôtres.

Les applications de la RPE à la biologie forment un ensemble assez disparate ; elles s'étendent aussi bien à l'étude des ions de transition en solutions ioniques ou liés à des macromolécules, qu'à celle des molécules portées dans des états excités triplets ou radicalaires lors des réactions métaboliques (enzymes), ou sous l'effet d'agents extérieurs comme la lumière (photosynthèse) ou les radiations ionisantes (radiobiologie), elles s'étendent aussi à l'étude in vitro en phase solide ou en solutions liquides ou gelées de matériaux biologiques (structure électronique, réactivité chimique, oxydo-réduction, radio-résistance....) ou de molécules organiques plus simples (pharmacologie). Souvent la frontière n'est pas nette entre les applications biologiques et les applications purement physico-chimiques. Cette disparité se reflète directement dans la multiplicité des aspects théoriques et expérimentaux.

L'étude des ions de transition et des radicaux libres étant l'objet de la plupart des ouvrages publiés, nous nous proposons dans cette deuxième partie de traiter du cas des molécules à l'état triplet qui n'a fait jusqu'alors l'objet d'aucune revue d'ensemble tant du point de vue physique que du point de vue des applications biologiques. Il s'agit en effet d'un sujet de développement récent dont

l'étude par RPE a été très retardée en raison de difficultés théoriques et pratiques.

Nous étudierons successivement :

- l'aspect théorique des propriétés magnétiques des états triplets moléculaires et de l'interprétation de leurs spectres de RPE.

- quelques applications physiques de l'étude par résonance magnétique de l'état triplet des molécules phosphorescentes.

- quelques applications biologiques, qui illustreront pour finir les nouvelles voies d'investigation offertes par l'étude des états triplets moléculaires à la biophysique moléculaire et à la photobiologie.

oOo

CHAPITRE I

PROPRIETES MAGNETIQUES DES ETATS TRIPLETS MOLECULAIRES

I.1 - DEFINITION D'UN ETAT TRIPLET

Dans une description vectorielle élémentaire, un atome ou une molécule à l'état triplet sont des systèmes microscopiques à nombre paire d'électrons dont deux ne sont pas associés dans un doublet de spins opposés, l'un d'entre eux étant porté dans un niveau excité avec son spin disposé parallèlement à celui de l'électron resté seul sur un niveau inférieur.

L'état correspondant auquel on associe le nombre quantique S = 1 possède un moment angulaire de module égal à $\sqrt{S\,(S+1)}$ en unités $h/2\pi$. Il possède trois sous-niveaux d'énergie, dégénérés en l'absence d'action magnétique, correspondant aux trois valeurs de la projection de ce moment sur un axe de quantification

Si on considère la fonction d'onde associée aux deux électrons optiques de ce système, le principe d'exclusion de Pauli précise que cette fonction d'état doit être impaire ou antisymétrique par rapport à une permutation des deux électrons. Cette fonction est le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction de spin associées aux deux électrons :

$$\Psi_{(12)} = \Psi_{(r_1 r_2)} \cdot \varphi_{(\Delta_1 \Delta_2)}$$

La fonction $\Psi_{(12)}$ devant être antisymétrique : $\Psi_{(12)} = -\Psi_{(21)}$

Lorsque la fonction d'espace $\Psi_{(r_1 r_2)}$ est symétrique, la fonction de spin doit être anti-symétrique, et réciproquement. La fonction de spin des deux électrons $\varphi_{(\Delta_1 \Delta_2)}$ s'obtient par combinaison linéaire des fonctions propres associées aux deux valeurs $\Delta = \pm \frac{1}{2}$ du spin d'un électron, soit $\alpha\left(+\frac{1}{2}\right)$ et $\beta\left(-\frac{1}{2}\right)$.

Une seule combinaison linéaire indépendante répond à la condition " $\varphi_{(s_1 s_2)}$ antisymétrique (φ_{12}^-) " : $\varphi_{12}^- = \alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1$ (Elle change de signe lors d'une permutation des deux électrons). Dans la notation vectorielle, les pins des deux électrons sont dits antiparallèles et le nombre quantique de spin S = 0. La fonction d'espace est dans ce cas symétrique et l'état correspondant, représentable que par une seule fonction d'état est un état singulet. Il n'est pas paramagnétique.

Lorsque la fonction d'espace est antisymétrique, on peut lui associer trois fonctions de spin symétriques indépendantes : (φ_{12}^+) :

$$\text{I} \quad \varphi_{(12)} = \alpha_1 \alpha_2$$

$$\text{II} \quad \varphi_{(12)} = \alpha_1 \beta_2 + \alpha_2 \beta_1$$

$$\text{III} \quad \varphi_{(12)} = \beta_1 \beta_2$$

(elles sont insensibles à la permutation des deux électrons).

Dans l'anotation vectorielle les spins sont dits parallèles et le nombre quantique de spin S = 1. Il existe donc trois fonctions d'états correspondant aux trois orientations du moment angulaire $\sqrt{S(S+1)}\ h/2\pi$ par rapport à un axe de quantification. Donc à une fonction d'espace antisymétrique correspond un état triplet paramagnétique.

La mécanique quantique introduit une règle de sélection parmi les transitions possibles entre les différents états d'énergie de la molécule ou de l'atome : "les transitions entre états de multiplicité différente sont interdites". Une transition singulet-triplet est donc "interdite". Aussi, le niveau triplet le plus bas, plus élevé que le niveau fondamental singulet, est un niveau "métastable". Cette interdiction n'est que relative, mais la probabilité de la transition est toujours très faible.

I.2 - PROPRIETES OPTIQUES DES ETATS TRIPLETS MOLECULAIRES

Dans l'ordre croissant des niveaux d'énergie d'une molécule l'état triplet le plus bas s'intercale généralement entre les deux premiers états singulets (figure II.1). L'état d'énergie le plus bas est presque toujours un état singulet, mais pour un nombre très restreint de molécules l'état fondamental est un état triplet ; c'est le cas par exemple de la molécule d'oxygène, de certains ions biradicaux aromatiques ou de molécules assez instables comme les

nitrènes ou les carbènes. Bien que rares et le plus souvent artificiels, ces triplets fondamentaux sont un matériel d'étude intéressant du fait même de leur stabilité dans des conditions usuelles. Généralement l'état triplet ne peut être atteint que par excitation:

La transition singulet-triplet étant interdite, l'absorption d'un quantum incident ne peut conduire que vers un état singulet excité. Cet excès d'énergie acquis par la molécule peut être restitué par différents processus :

- dissipation sous forme d'énergie cinétique lors des collisions thermiques,

- transition radiative, c' est à dire retour à l'état fondamental avec émission d'un quantum lumineux d'énergie égale à celle du quantum initialement absorbé. C'est le mécanisme de la fluorescence . Ce processus est extrêmement rapide, la durée de vie de l'état excité n'est que de 10^{-7} secondes.

- il peut y avoir aussi conversion de l'état excité S_1 à l'état triplet T_o lors des mouvements de vibration de la molécule. On aboutit alors à un état triplet métastable.

La transition $T_o \longrightarrow S_o$ est cependant possible :

- soit par transition non radiative par transfert d'énergie lors des collisions thermiques,

- soit par levée partielle de l'"interdiction" de la transition et émission d'un quantum lumineux de fréquence inférieure à celle du quantum initialement absorbé : c'est le mécanisme de la phosphorescence.

Cette levée partielle de l'interdiction provient du fait que les états S_o et T_o ne sont pas des états singulet et triplet purs, intrinsèquement ou en raison d'actions extérieures. Par exemple le niveau T_o peut être lié à un état mixte singulet-triplet dans lequel le caractère triplet domine fortement. Ce processus de désactivation à une probabilité qui reste toujours faible comparée à celle de la fluorescence. Il peut ne se produire que plusieurs secondes après l'excitation.

Les deux mécanismes de désactivation de l'état triplet, radiative et non radiative, sont en compétition. Aussi pour observer une phosphorescence intense, c'est à dire pour obtenir un e population relative élevée de l'état triplet dans un ensemble de molécules, il faut diminuer la probabilité de désactivation par collision thermique en opérant à très basses températures ou en dispersant les molécules dans une matrice rigide à température ordinaire, par exemple dans des plastiques.

I.3 - ETAT D'ENERGIE D'UNE MOLECULE A L'ETAT TRIPLET

Un système à l'état triplet possède trois sous-niveaux d'énergie qui sont dégénérés en l'absence d'interaction magnétique. C'est à dire qu'à chacune des trois fonctions de spin de l'état triplet est associée la même énergie.

Il n'en est plus de même lorsque des interactions magnétiques viennent perturber les spins des deux électrons optiques. On peut montrer qu'il suffit d'étudier isolément les deux électrons à spins parallèles, tous les autres électrons de la molécule, associés par paires de spins opposés, ne produisant ni ne subissant aucune action magnétique.

Il faut distinguer deux effets perturbateurs sur les électrons optiques :

- l'interaction dipolaire mutuelle des deux électrons,
- l'interaction des électrons avec un champ magnétique extérieur.

a - Interaction des spins avec un champ magnétique extérieur :

Ce type d'interaction correspond à l'effet Zeeman classique. Le moment angulaire de spin de la molécule , de module $\sqrt{S(S+1)}.\ h/2\pi = \sqrt{2}.h/2\pi$, placé dans un champ magnétique extérieur d'intensité H_o prend un mouvement de précession autour de la direction de ce champ. La composante du moment selon la direction z du champ ne peut prendre que l'une des trois valeurs correspondant au nombre quantique $m_z = -S, O, +S$, c'est à dire les valeurs $(-1, 0, +1)\ h/2\pi$ (figure II-2). A ces trois orientations du moment angulaire total de spin de la molécule sont associées trois énergies magnétiques : $g\beta\, m_z H_o$. Dans une expérience de RPE, la condition de résonance entre deux de ces états est limitée par la règle de sélection $\Delta m_z = \pm 1$. Cette condition s'écrit encore,comme dans le cas des radicaux libres ne possédant que deux niveaux magnétiques,: $h\nu = g_{\perp}\beta\, H_o$, puisque les transitions ne peuvent se produire qu'entre niveaux voisins. Une transition directe du niveau $m_z = -1$ au niveau $m_z = +1$ qui s'observerait par résonance à une valeur moitié de l'intensité du champ magnétique extérieur est interdite.

En l'absence de tout moment orbital,le spectre de RPE d'un état triplet moléculaire devrait être composé d'une raie unique située à une valeur du champ H_o identique à la valeur du champ résonant de la plupart des radicaux libres. Mais l'observation par RPE des états triplets des molécules phosphorescentes a échoué pendant longtemps en raison de l'interaction mutuelle des deux électrons.

b - In teraction dipolaire mutuelle des spins élementaires des deux électrons optiques :

Il n'est plus possible de considérer uniquement le moment résultant $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$ puisqu'il faut tenir compte de l'interaction mutuelle des deux spins élémentaires.

Si on représente chacun des spins élémentaires par un moment magnétique $\vec{\mu}$, il est possible de donner une représentation semi-classique de ce type d'interaction. L'énergie d'interaction dipolaire de deux moments :

$$\mathcal{E}_{dd} = \mu^2 \left\langle \frac{1 - 3\cos^2 \alpha}{r_{12}^3} \right\rangle$$

r_{12} est la distance entre les deux électrons, α l'angle de la direction des moments avec le vecteur $\vec{r}_{12}$. :

La moyenne $\langle \quad \rangle$ est calculée sur la distribution spatiale des deux électrons sur l'ensemble de la molécule.

- Pour une distribution sphérique : $\langle \cos^2 \alpha \rangle = \frac{1}{3}$ et $\mathcal{E}_{dd} = 0$.

Donc l'interaction dipolaire ne lève pas la dégénérescence des niveaux d'énergie de l'état triplet. C'est le cas des états triplets atomiques lorsque ceux-ci ne possèdent pas de moment angulaire orbital.

Dans le cas des molécules polyatomiques la symétrie est toujours inférieure.

- Si la distribution électronique conserve un axe de symétrie d'ordre trois ou supérieur, la symétrie est dite cylindrique. C'est le cas du triphénylène (fig. II-3). Les axes principaux situés dans le plan de la molécule sont équivalents. En l'absence de champ magnétique extérieur il doit y avoir quantification de la direction du moment angulaire total de spin $\vec{S}$ de la molécule par rapport à l'axe de symétrie d'ordre trois (C_3) . La molécule étant plane, les situations $m_z = \pm 1$ sont physiquement indiscernables.

A ces différentes orientations du moment $\vec{S}$, correspondent des énergies d'interaction dipolaire différentes : un niveau d'énergie doublement dégénéré lié à la situation $m_z = \pm 1$ situé au dessus du niveau lié à $m_z = 0$.

L'énergie d'interaction dipolaire lève donc partiellement la dégénérescence des trois niveaux de l'état triplet, en l'absence de tout champ extérieur.

- Pour des molécules de symétrie inférieure, la dégénérescence est totalement levée.

Considérons la molécule de naphtalène (fig. II-4).

En l'absence de champ magnétique extérieur les trois fonctions de spin correspondent à une orientation du moment angulaire total de spin $\vec{S}$ dans trois plans principaux, x = 0, y = 0, z = 0, de la molécule. A ces trois orientations sont associés trois niveaux d'énergie d'interaction dipolaire différents représentés par X, Y et Z et liés à la distribution électronique dans chacun des plans principaux par les relations du type classique :

$$X = -2\mu^2 \left\langle \frac{r_{12}^2 - 3 x_{12}^3}{r_{12}^5} \right\rangle$$

où x_{12} est le cosinus directeur de r_{12} par rapport au plan x = 0.

Les expressions de Y et Z s'obtiennent par permutation circulaire on voit que :

(a) $X + Y + Z = 0$

On décrit souvent l'écart relatif entre les trois niveaux à l'aide des paramètres :

$$D = -\frac{3}{2} Z \quad \text{et} \quad E = \frac{Y - X}{2}$$

Il existe toujours une relation évidente entre la symétrie moléculaire et la disposition des niveaux d'énergie en champ nul. Considérons des molécules de symétrie décroissante :

- le triphènylène :

Si z est l'axe de symétrie cylindrique, les deux autres axes principaux x et y situés dans le plan de la molécule sont indiscernables, X est égal à Y et le paramètre E disparait.

L'énergie d'interaction dipolaire est entièrement décrite par le paramètre D qui représente le degré de levée de dégénérescence entre le niveau doublement dégénéré et le niveau le plus bas.

- le naphtalène :

Pour des raisons évidentes de symétrie, les trois plans principaux associés aux fonctions de spin de l'état triplet sont les plans de symétrie de la molécule. On les définit arbitrairement de façon que les énergies correspondantes soient dans l'ordre : $|Z\rangle$ $|Y\rangle$ $|X\rangle$.

Le plan z = 0 correspond alors au plan de la molécule. E représente alors l'asymétrie de la distribution des deux électrons optiques dans ce plan. Ce paramètre sera d'autant plus grand que cette asymétrie est grande en raison de la géométrie de la molécule et de la délocalisation plus ou moins élevée des électrons, fonction de la conjugaison du système d'électrons π et de la présence d'hétéroatomes.

- Lorsque la molécule ne présente plus de symétrie évidente, il existe toujours un système d'axes principaux permettant de décrire les trois états de spin mais il est souvent difficile de rattacher expérimentalement ce système d'axes à la géométrie de la molécule.

Ces caractères de symétrie ont une grande influence sur l'allure des spectres de RPE des états triplets. D'ailleurs la grande anisotropie de l'interaction dipolaire mutuelle des électrons est responsable des échecs initiaux de l'étude par RPE de ces états paramagnétiques. Les caractéristiques des spectres actuellement observés fournissent des indications très précises permettant de décrire la structure électronique de ces états.

Une telle interprètation nécessite une description plus rigoureuse des phénomènes par la théorie quantique.

I.4 - HAMILTONIEN DE SPIN ET RESONANCE PARAMAGNETIQUE

Le fait essentiel dans le comportement des molécules organiques à l'état triplet lors d'une expérience de RPE est que l'énergie d'interaction Zeeman et l'énergie d'interaction dipolaire des spins sont du même ordre de grandeur ; les paramètres énergétiques D et E ont des valeurs comparables à l'énergie $g_e \beta H_o$ séparant les niveaux Zeeman, pour des intensités de H_o voisines de celle du champ de résonance.

L'ensemble de ces interactions magnétiques peut être représenté par l'opérateur Hamiltonien agissant sur les spins :

(b) $$\mathcal{H} = g_e \beta \vec{H}_o \vec{S} + (g_e \beta)^2 \left[\frac{\vec{\mathcal{A}}_1 \cdot \vec{\mathcal{A}}_2}{r_{12}^3} - \frac{3 (\vec{r}_{12} \cdot \vec{\mathcal{A}}_1)(\vec{r}_{12} \cdot \vec{\mathcal{A}}_2)}{r_{12}^5} \right]$$

Le premier terme de cet opérateur représente l'interaction Zeeman avec le champ extérieur H_o, le deuxième, l'interaction mutuelle des spins des électrons. On reconnait la forme classique de celle-ci en posant que le moment magnétique $\vec{\mu}$ est égal à $g\beta\vec{\sigma}$. $\vec{\sigma}_1$ et $\vec{\sigma}_2$ sont les opérateurs de spin de chacun des électrons. L'opérateur de spin de l'ensemble $\vec{S} = \vec{\sigma}_1 + \vec{\sigma}_2$.

En toute rigueur, il faudrait ajouter à ces deux termes deux autres termes d'interaction magnétique :

- un terme d'interaction spin-orbite
- un terme d'interaction électro-nucléaire si certains noyaux de la molécule possèdent un spin nucléaire.

Ces deux termes ne contribuant que peu aux niveaux d'énergie de l'état triplet de la plupart des molécules organiques, nous les négligerons.

L'Hamiltonien de spin (b) s'écrit plus simplement à l'aide des paramètres D et E définis plus haut :

$$(b)' \quad \mathcal{H} = g_e \beta \vec{H}_o \vec{S} + D\left(S_z^2 - \frac{1}{3} S^2 \right) + E\left(S_x^2 - S_y^2 \right)$$

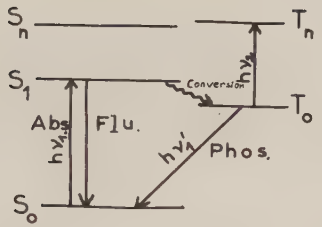
On retrouve ici la forme classique de l'Hamiltonien d'Abragam et Price. On peut l'exprimer sous une forme plus symétrique, où les trois axes jouent un rôle équivalent, à partir des paramètres X, Y et Z :

$$(b)'' \quad \mathcal{H} = g_e \beta \vec{H}_o . \vec{S} . - (X.S_x^2 + Y.S_y^2 + Z.S_z^2).$$

On peut admettre que le terme d'interaction Zeeman et isotropique, c'est à dire que le facteur spectroscopique g_e est indépendant de l'orientation relative de la molécule et du champ magnétique appliqué. Ceci est largement vérifié pour des molécules aromatiques dont les électrons non appariés ne présentent qu'une faible interaction spin-orbite. On peut alors prendre comme valeur de g_e la valeur du facteur de Landé de l'électron libre. Cette approximation devient moins rigoureuse pour des molécules hétérocycliques.

Pour connaitre les énergies des trois niveaux de l'état triplet, il suffit d'appliquer l'opérateur de spin $\mathcal{H}$ à chacune des trois fonctions de spin de l'état triplet. Il est commode de décrire les valeurs propres de ces énergies sous forme matricielle. On utilise pour cela un espace de configuration dont la base est formée par les

Fig. II - 1



Niveaux d'énergie d'une molécule phosphorescente

Fig. II - 2

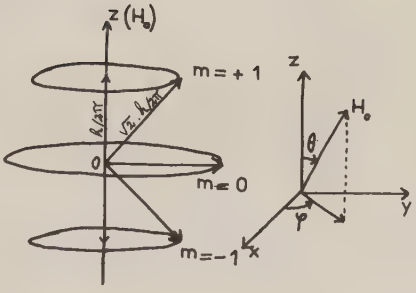
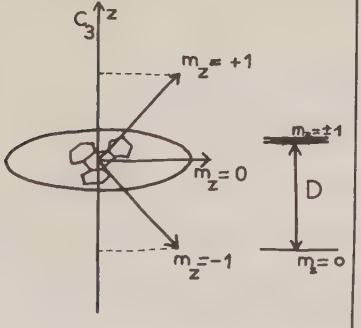
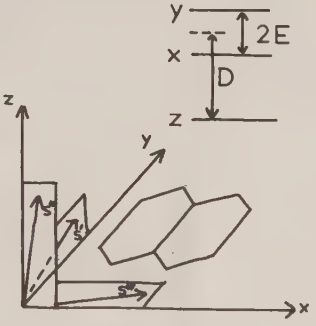


Fig. II - 3



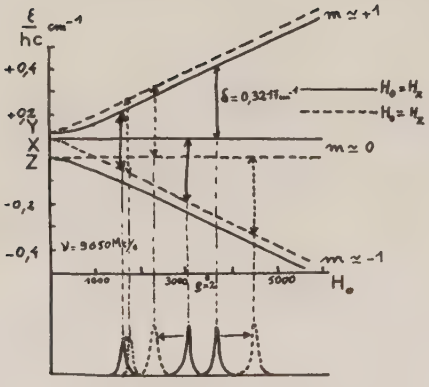
Triphénylène

Fig II - 4



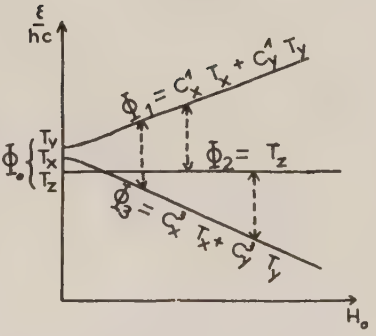
Naphtalène

Fig. II-5



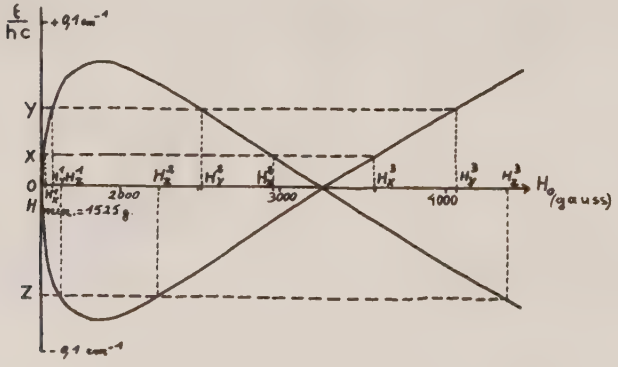
Niveaux d'énergie de l'état triplet du naphtalène (2 orientations) Daprès (75)

Fig. II-6



Fonctions de spin d'un état triplet

Fig. II-7



Fonction F(H,δ) pour le naphtalène (ν = 9279 Mc/s) Daprès (64)

trois fonctions de spin elles-mêmes. On les modifie légèrement pour former une base orthonormée . Les fonctions (φ_{12}^{+}) sont remplacées par les fonctions :

$$(c) \qquad T_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\beta_1 \beta_2 - \alpha_1 \alpha_2)$$

$$T_y = \frac{i}{\sqrt{2}} \quad (\beta_1 \beta_2 + \alpha_1 \alpha_2)$$

$$T_z = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2)$$

Dans ce cas, les termes d'interaction dipolaire forment les éléments diagonaux de la "matrice énergie". En présence d'un champ magnétique extérieur H_o, les niveaux d'énergie de l'état triplet sont représentés dans la "matrice énergie" :

$$(d) \qquad \begin{vmatrix} X & -ig\beta H_z & ig\beta H_y \\ ig\beta H_z & Y & -ig\beta H_x \\ -ig\beta H_y & ig\beta H_x & Z \end{vmatrix}$$

H_x, H_y et H_z sont les trois composantes du champ $\vec{H}_o$ dans le système d'axes principaux du tenseur d'interaction spin-spin.

L'équation séculaire issue de cette matrice s'écrit :

$$(e) \qquad \mathcal{E}^3 - \mathcal{E}\left[(g\beta H_o)^2 - (XY + XZ + YZ)\right] + (g\beta)^2 \left[X H_x^2 + Y H_y^2 + Z H_z^2\right] - XYZ = 0$$

Les racines $\mathcal{E}_i$ de cette équation sont les valeurs des énergies des trois niveaux de l'état triplet tenant compte des deux types d'interaction. Lorsque H_o est nul on retrouve les racines $\mathcal{E}_i$ égales à X, Y, Z, énergies propres des trois fonctions de spin en champ nul.

Pour observer la résonance, il faut que deux des racines de l'équation (e) soient séparées par une énergie égale au quantum hyperfréquence $h\nu = \delta$.

La condition de résonance s'écrit alors :

$$(f) \qquad \mathcal{E}_i(\theta\varphi, XYZ, H_o) - \mathcal{E}_j(\theta\varphi, XYZ, H_o) = \delta$$

θ et φ caractérisent l'orientation du champ $\vec{H}_o$ par rapport au système d'axes principaux du tenseur d'interaction magnétique (fig. II-2)

L'expression développée est complexe. On peut l'écrire sous la forme :

$$(g) \quad X\sin^2\theta \,.\, \cos^2\varphi + Y \sin^2\theta.\sin^2\varphi + Z\cos^2\theta = F(H_o, \delta, XYZ)^{(*)}$$

Nous possédons maintenant les données théoriques permettant un examen plus concret des phénomènes, et nous pourrons décrire les différents aspects de la résonance à partir de données graphiques établies d'après l'équation (g).

I.5 - SPECTRE DE RPE D'UN ENSEMBLE DE MOLECULES A L'ETAT TRIPLET ORIENTEES PARALLELEMENT LES UNES AUX AUTRES

Considérons la figure (II-5) qui représentent les solutions de l'équation (e) pour une molécule de naphtalène ayant successivement deux orientations différentes par rapport à la direction du champ H_o

- champ dans le plan de la molécule, perpendiculaire à la liaison centrale ($\vec{H}_o = H_x$)
- champ perpendiculaire au plan de la molécule ($\vec{H}_o = H_z$)

Les valeurs de X, Y, et Z utilisées pour établir ces courbes sont les valeurs déterminées expérimentalement (59) :

$X = + 0,0197\ cm^{-1}$ (les énergies sont divisées par le facteur hc pour être exprimées en cm^{-1})

$Y = + 0,0471$ "

$Z = - 0,0669$ "

Le quantum hyperfréquence δ définissant les valeurs des champs de résonance correspond à une fréquence de 9650 Mc/s ($\lambda \simeq 3$ cm)

Deux phénomènes apparaissent sur cette figure :

(*) $F(H_o, \delta, XYZ) = XYZ(g\beta H_o)^{-2} \pm 3^{-\frac{3}{2}}\left[(g\beta H_o)^{-4}(\delta^2+XY+XZ+YZ) - \frac{1}{3}\left[(2g\beta H_o)^2 - \delta^2 - 4(XY+XZ+YZ)\right]^{\frac{1}{2}}\right.$

a - Anisotropie et étalement de la résonance

Pour une orientation de la molécule et une valeur du champ H_o données, les trois niveaux d'énergie ne sont pas équidistants; aussi, la résonance entre niveaux voisins ($\Delta m = \pm 1$) s'observe pour deux valeurs du champ magnétique situées de part et d'autre de la région habituelle de résonance des électrons ou des radicaux libres (g = 2).

D'autre part il existe une forte anisotropie. Si on tourne progressivement la molécule de façon que le champ H_o reste dirigé dans le plan xz, les deux pics de résonance $\Delta m = 1$ se déplacent progressivement de la position correspondant à H_x à celle correspondant à H_z . Finalement, pour un ensemble de molécules orientées au hasard, le spectre d'absorption paramagnétique qui est la somme de tous les spectres élementaires, est étalé sur plus de deux mille gauss. Ce très large étalement du spectre, dû à l'anisotropie de l'interaction dipolaire, fut la cause de tous les échecs des premières tentatives d'observation par RPE des états triplets des molécules organiques. En effet, il diminue considérablement l'amplitude des signaux de résonance.

Cette difficulté fut vaincue pour la première fois par Hutchinson et Mangum (58) (59), qui eurent l'idée d'inclure les molécules de naphtalène dans un monocristal organique de durène. Les molécules de durène et de naphtalène étant de formes semblables, il est possible de substituer dans un monocristal de durène quelques molécules de naphtalène à concentration suffisamment faible pour éviter une modification du réseau cristallin.

Dans ce cas le durène n'ayant pas de comportement magnétique, le monocristal constitue une solution diluée de naphtalène dont toutes les molécules sont orientées parallèlement les unes aux autres. Par excitation ultra-violette on peut les porter dans l'état triplet et observer pour chaque orientation du cristal les deux raies du spectre d'absorption paramagnétique correspondant aux transitions $\Delta m = 1$. Les données cristallographiques permettent ensuite de relier l'allure des spectres aux orientations des axes moléculaires ; On en tire alors facilement les valeurs expérimentales des énergies de séparation en champ nul, X, Y et Z.

b - Levée d'interdiction de la transition "$\Delta m = 2$ "

Si on considère à nouveau la figure (II-5) établie à partir de ces valeurs expérimentales de X, Y et Z, on voit que l'énergie d'interaction dipolaire est comparable à l'énergie d'interaction Zeeman pour des valeurs du champ H_o allant jusqu'à deux mille gauss. Il est possible de distinguer deux régions selon l'intensité du champ magnétique H_o :

- l'une, pour laquelle l'énergie d'interaction des spins avec le champ extérieur est nettement supérieure à l'énergie d'interaction dipolaire. C'est le cas de la région où l'on observe les transitions que nous désignerons par $\Delta m = 1$.

En effet l'opérateur de spin $\mathcal{H}$ est alors très peu différent de l'opérateur Zeeman $g \beta \vec{H}_o \vec{S}$. Ce dernier a une symétrie cylindrique autour de la direction du champ magnétique (évidente si on considère le mouvement de précession). Ceci implique une quantification du moment angulaire de spin $\vec{S}$ par rapport à la direction de ce champ. Cette quantification est représentée par les trois nombres quantiques $m = -1, 0, +1$. Donc chaque niveau d'énergie est caractérisé par un nombre quantique m bien défini.

- l'autre, où ces énergies sont du même ordre de grandeur. C'est dans cette région de valeurs faibles du champ extérieur que l'on pourrait observer la transition "interdite" $\Delta m = \pm 2$. Dans cette région, l'énergie d'interaction dipolaire ne peut plus être considérée comme un simple terme de perturbation ne produisant qu'une anisotropie du phénomène. Elle détruit alors la symétrie cylindrique de l'opérateur de spin $\mathcal{H}$, et fait perdre, pour la quantification de l'orientation du moment $\vec{S}$, son rôle privilégié à la direction du champ extérieur. La quantification persiste, mais se présente comme un compromis entre la situation en champ nul et celle en champ élevé.

Aussi le nombre quantique m perd toute signification. Ce n'est que par commodité qu'on dénomme toujours la transition entre le niveau d'énergie le plus élevé et celui le plus bas, transition " $\Delta m = 2$" . Mais l'interdiction de cette transition est levée puisqu'il n'y a plus d'axe de quantification.

Un aspect intéressant de cette nouvelle possibilité de résonance apparait dans la figure (II-5) ; on voit que les valeurs du champ de résonance pour les différentes orientations de la molécules sont beaucoup moins anisotropes pour cette transition que pour la transition $\Delta m = 1$. Cette observation de Van der Waals et de Groot (60) (61) a permis un nouveau développement dans l'étude des états triplets moléculaires pour résonance paramagnétique.

I.6. - SPECTRES DE RPE D'UN ENSEMBLE DE MOLECULES A L'ETAT TRIPLET ORIENTEES AU HASARD

L'inclusion de molécules dans un monocristal inerte est difficile à réaliser. Bien que l'intérêt théorique des expériences que cela permet de mener à bien soit très grand, l'utilisation pratique de cette technique reste nécessairement limitée. Aussi, après l'observation de Van der Waals et de Groot, l'intérêt s'est porté sur la possibilité d'étudier les états triplets de molécules réparties

au hasard dans des solutions simplement vitrifiées à basses températures. Il est assez facile d'observer ainsi les transitions " Δ m = 2", puisque leur anisotropie modérée ne diminue pas trop l'intensité du signal de résonance. Puis Wasserman et coll. (62) (63) montrèrent la possibilité d'observer, dans les cas favorables, l'absorption paramagnétique dans la région $\Delta m = 1$ sur un ensemble de molécules réparties au hasard. A la suite des travaux de ces deux équipes et de l'investigation théorique approfondie de Kottis et Lefebvre (64) (65), il est possible de donner une interprétation détaillée de ces expériences. Cette interprétation doit se faire en deux étapes :

- la première consiste à établir une relation traduisant la densité relative de molécules susceptibles de résoner à une valeur donnée du champ. Elle n'est que le prolongement de l'étude précédente. Il suffit de considérer maintenant l'ensemble des molécules en réalisant une sommation des résultats individuels sur toutes les valeurs possibles des angles θ et φ.

- La deuxième étape consiste à étudier la probabilité de transition entre deux niveaux lorsque la condition de résonance (f) est établie. Cette probabilité varie selon les valeurs du champ de résonance et l'orientation relative du vecteur magnétique du champ hyperfréquence $\vec{H_1}$, du champ magnétique statique $\vec{H_0}$ et des axes de la molécule.

a - Etude des champs de résonance ; champs stationnaires :

La valeur du champ de résonance d'une molécule fixée dans l'espace, dont l'orientation est caractérisée par les angles θ et φ est une solution de l'équation (g) que l'on peut écrire plus simplement :

$$(h) \qquad f(\theta,\varphi) = F(H_0, \delta)$$

On trouve dans les articles cités (64) (65) une discussion détaillée des différentes possibilités de résonance selon les valeurs des paramètres X, Y, Z et du quantum δ. Nous nous limiterons au cas du naphtalène dans les conditions précisées plus haut.

Il est possible d'étudier graphiquement l'équation (g) en évaluant numériquement la fonction $F(H_0, \delta)$ à l'aide de ces paramètres et en prenant H_0 comme variable.

La figure (II-7) représente cette fonction, calculée pour les mêmes valeurs des paramètres X,Y,Z et δ que précédemment. La solution de l'équation (g) pour une molécule dont l'orientation est caractérisée par les angles θ et φ, est donnée par l'intersection de la courbe $F(H_0 \delta)$ avec une droite horizontale dont

l'ordonnée est égale à l'énergie représentée par la fonction $f(\theta,\varphi)$. On voit donc que pour toute orientation de la molécule il existe généralement trois valeurs possibles du champ de résonance. Deux d'entre elles, les plus élevées, correspondent aux transitions Δ m= 1, situées entre H_z^2 et H_z^3, et fortement anisotropes ; la troisième correspond à la transition dite " Δ m = 2", beaucoup moins sensible à l'orientation de la molécule.

Ces deux domaines sont ici nettement séparés du fait que les énergies de séparation en champ nul sont inférieures à $\delta/2$. Ils peuvent se recouvrir dans d'autres cas, et à certaines orientations de la molécule correspondent alors des niveaux d'énergie trop séparés pour pouvoir entrer en résonance par excitation avec le quantum δ . Il existe une valeur minimum de H_o permettant d'observer la résonance ; cette valeur H_{min} est la limite pour laquelle la fonction $F(H_o, \delta)$ cesse d'être réelle :

$$(i)\quad H_{min} = (2\,g\,\beta)^{-1}\left[\delta^2 + 4\,(XY + YZ + ZX)\right]^{1/2}$$

$$= (2\,g\,\beta)^{-1}\left[\delta^2 - \frac{4}{3}\,(D^2 + 3\,E^2)\right]^{1/2}$$

$$= (2\,g\,\beta)^{-1}\left[\delta^2 - \frac{4}{3}\,D^{*2}\right]^{1/2}$$

en posant $D^{*2} = D^2 + 3\,E^2$

Entre les valeurs de H_z^1 et de H_z^2 il n'y a pas de possibilité de résonance pour aucune orientation de la molécule. Il existe enfin une valeur maximum H_z^3 au-delà de laquelle il n'est plus possible d'obtenir la résonance, l'énergie séparant les niveaux voisins dépassant celle du quantum δ .

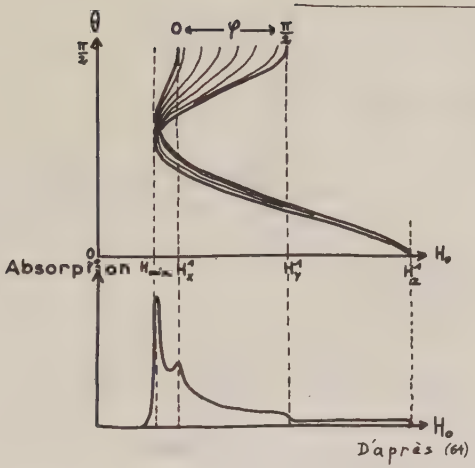
En effet $f(\theta,\varphi)$ est inférieure ou égale à $|Z|$ quelles que soient les valeurs de θ et φ .

Il est possible de représenter la distribution des champs de résonance pour un ensemble de molécules réparties au hasard par un faisceau de courbes obtenues en faisant varier θ de 0 à $\pi/2$ pour des valeurs successives, équidistantes, de φ comprises entre 0 et $\pi/2$. On obtient ainsi une représentation de la densité relative de molécules répondant à la condition de résonance pour chaque valeur du champ H_o.

On conçoit que l'allure du spectre d'absorption paramagnétique est liée directement à cette densité. Si la probabilité de transition était constante pour toutes les valeurs du champ, l'absorption paramagnétique serait directement proportionnelle à cette densité. Les

Distribution des champs résonants

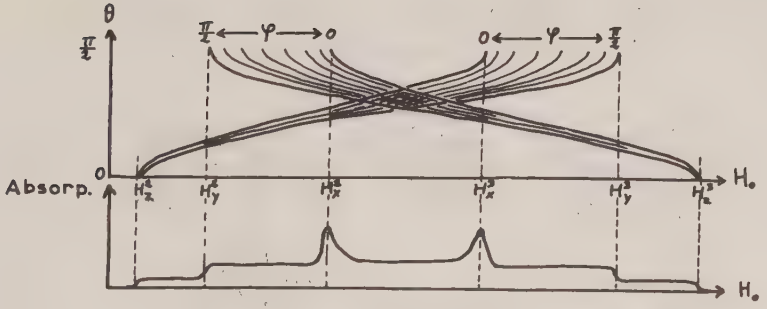
Fig. II-8 (Naphtalène ν = 9279 Mc/s.)



"Δm = 2"

D'après (64)

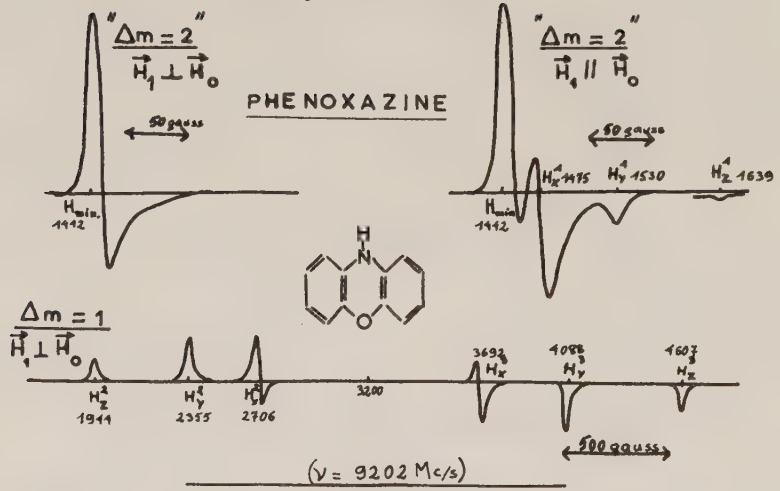
Fig. II-9

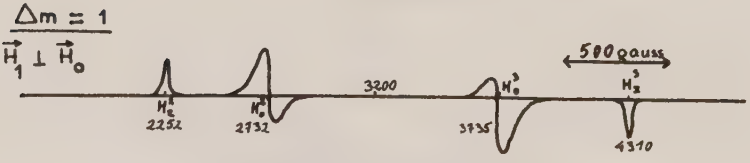


D'après (65)

Δm = 1

Fig II-10





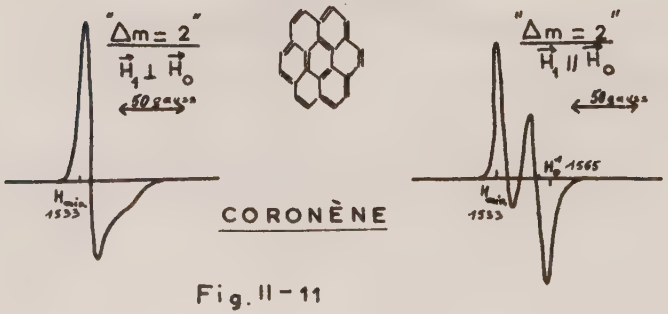


Fig. II-11

figures (II-8) et (II-9) représentent cette distribution des champs résonants dans la région " $\Delta m = 2$ " et dans la région $\Delta m = 1$.

Ces deux figures montrent qu'il existe des orientations des molécules par rapport au champ extérieur autour desquelles de petites variations de θ ou φ ne modifient pas la valeur du champ de résonance. Celui-ci est alors dit "champ stationnaire de résonance" Ces valeurs stationnaires du champ de résonance apparaissent dans l'équation (h). Si on dérive cette équation :

$$\frac{df}{dH_o} = F'(H_o, \delta)$$

$$dH_o = \frac{df}{F'}$$

Le champ de résonance solution de l'équation (h) est stationnaire lorsque $dH_o = 0$, c'est à dire lorsque F' tend vers l'infini, ou, lorsque F' est différent de zéro, si df est nul. On observe donc une valeur stationnaire du champ de résonance pour $H_o = H_{min}$ (fig. II-7). La figure (II-8) montre que dans cette région il y a une très forte densité de molécules susceptibles d'entrer en résonance . Les figures (II-8) et (II-9) montrent que d'H_o est nul pour les valeurs de θ et φ égales à 0 et $\pi/2$, c'est à dire lorsque le champ magnétique extérieur à la direction de l'un des axes principaux x, y ou z du tenseur d'interaction dipolaire spin-spin de l'état triplet.

Pour chacune de ces orientations canoniques H_x, H_y, et H_z il existe trois valeurs du champ du résonance stationnaires ; l'une dans la région " $\Delta m = 2$ ", les deux autres dans la région $\Delta m = 1$.

On obtient directement ces valeurs à partir de la figure (II-7) en considérant les intersections de la courbe $F(H_o, \delta)$ avec les droites d'ordonnée X, Y et Z puisque pour chacune des orientations canoniques la fonction $f(\theta, \varphi)$ se réduit à l'une de ces valeurs. Les valeurs des champs stationnaires de résonance solutions de l'équation (h) pour les valeurs 0 et $\pi/2$ de θ et φ sont données par les expressions :

(j)
$$H_x^1 = (2 g \beta)^{-1} \left[\delta^2 - (Y - Z)^2 \right]^{1/2}$$

$$H_x^2 = (2 g \beta)^{-1} \left[(2\delta - 3|X|)^2 - (Y - Z)^2 \right]^{1/2}$$

$$H_x^3 = (2 g \beta)^{-1} \left[(2\delta + 3|X|)^2 - (Y - Z)^2 \right]^{1/2}$$

Par permutation circulaire des expressions (j) on obtient les expressions des champs stationnaires H_y et H_z.

Ces valeurs stationnaires, représentant des variations brusques de la densité de molécules répondant à la condition de résonance, se traduisent par des accidents caractéristiques dans le spectre d'absorption . Si on admet pour que un ensemble de molécules ayant une orientation bien définie par rapport au champ appliqué, la raie d'absorption n'est pas infiniment étroite mais présente une allure gaussienne de largeur finie, il est possible de calculer un spectre théorique d'absorption en admettant une probabilité de transition constante dans toutes les régions du spectre. Ce spectre théorique est représenté dans la partie inférieure des figures (II-8) et (II-9) . L'enregistrement de la dérivée du spectre d'absorption, qui est fournie directement par le spectrographe de REP : pour des raisons électroniques, permet donc une détermination très précise des valeurs stationnaires du champ de résonance. Les équations (j) permettent alors de calculer les valeurs des paramètres de séparation d'énergie en champ nul à partir de ces données expérimentales.

b - Probabilité de transition, conditions de polarisation des transitions magnétiques :

Nous n'avons considéré jusqu'alors comme seule condition de résonance que l'égalité de l'énergie séparant deux des trois niveaux de l'état triplet et de celle du quantum δ du champ magnétique oscillant hyperfréquence. Lorsque cette condition est établie, la probabilité de la transition entre les deux niveaux magnétiques dépend de l'orientation relative du vecteur magnétique oscillant hyperfréquence et de la molécule, c'est à dire des axes principaux x, y, z du tenseur d'interaction spin-spin.

Si Φ_i et Φ_j sont les fonctions de spin de l'ensemble des deux électrons de l'état triplet, d'après la théorie quantique, la probabilité de transition dipolaire magnétique entre les états correspondant à ces deux fonctions, est représentée par l'expression :

$$B = \text{Cte} \times \left| \left\langle \Phi_i \left| \vec{U} . \vec{S} \right| \Phi_j \right\rangle \right|^2$$

$\vec{U}$ est un vecteur unitaire dans la direction du champ magnétique oscillant induisant la transition. Les fonctions Φ_i sont des combinaisons linéaires des fonctions de spin en champ nul T_x, T_y, T_z. Dans le cas où $\vec{H}_o$ est parallèle à l'axe z par exemple (fig. II-6)

(k) $$\Phi_1 = C_x^1 T_x + C_y^1 T_y$$

$$\Phi_2 = T_z$$

$$\Phi_3 = C_x^3 T_x + C_y^3 T_y$$

Les fonctions T_x, T_y, et T_z étant orthogonales, la transition interdite H_z ($3 \longleftrightarrow 1$) a donc une probabilité maximum pour $\vec{U}$ parallèle à S_z, c'est à dire parallèle au champ statique.

Cette probabilité est nulle lorsque $\vec{U}$ est perpendiculaire au champ statique (Il en serait de même pour H_x ou H_y).

Les transitions permises H ($3 \longleftrightarrow 2$) et H ($2 \longleftrightarrow 1$) ne pourront s'observer pour les orientations canoniques que lorsque le champ hyperfréquence est polarisé perpendiculairement au champ magnétique statique. C'est le cas général dans les expériences de RPE sur des systèmes ne comportant que deux sous-niveaux magnétiques (radicaux libres, électrons, certains ions de transition....) Enfin, le calcul des coefficients C_x, C_y, C_z montre que pour une polarisation donnée du champ hyperfréquence la probabilité de transition dépend de la valeur du champ stationnaire. Elle n'est donc pas constante pour un même type de transition pour les trois valeurs des champs stationnaires H_x, H_y et H_z.

Nous n'aborderons pas ce problème qui nécessiterait des considérations mathématiques plus poussées. Les conséquences pratiques peuvent se résumer ainsi :

1 - Les transitions "interdites", ou " $\Delta m = 2$", correspondant aux orientations canoniques de la molécule ne peuvent pas s'observer avec une polarisation du champ magnétique hyperfréquence perpendiculaire au champ magnétique statique. Lorsque la polarisation est parallèle, les probabilités des trois transitions

H_x^1, H_y^1 et H_z^1 sont proportionnelles à $\left(\frac{Y - Z}{\delta}\right)^2$

$\left(\frac{Z - X}{\delta}\right)^2$

$\left(\frac{X - Y}{\delta}\right)^2$

L'intensité de l'absorption paramagnétique décroit donc rapidement pour les valeurs croissantes H_x^1, H_y^1 et H_z^1 des champs stationnaires. (ceci n'est pas lié au choix des axes puisqu'à une permutation des axes correspond la même permutation des paramètres X Y et Z).

La raie H_{min}, qui correspond à des molécules d'orientations variables mais différentes des orientations canoniques, est toujours la plus intense et peut s'observer indifféremment en polarisation parallèle ou perpendiculaire. Son intensité, fonction

de la distribution angulaire des molécules qui y contribuent, varie peu avec la polarisation.

2 - Les transitions "permises", ou Δ m= 1, ne peuvent pas s'observer pour les orientations canoniques si la polarisation du champ oscillant qui les induit est parallèle au champ magnétique statique.

Lorsque la polarisation est perpendiculaire, la probabilité relative de transition est constante pour les six transitions:

$$H_z^2 , H_y^2 , H_x^2 , H_x^3 , H_y^3 , H_z^3$$

correspondant aux orientations canoniques. L'intensité des raies d'absorption est alors pratiquement proportionnelle à la pente de la courbe $F(H_o, \delta)$.

c - Allure des spectres :

L'allure des spectres résulte de la combinaison des deux résultats précédents. Il faut corriger, pour une polarisation donné du champ magnétique oscillant, la courbe représentant la densité de molécules résonantes, fonction de H_o (fig. II-8 et 9) par le facteur B qui représente la probabilité de transition.

Cette correction ne modifie pas beaucoup l'allure du spectre dans la région des transitions "permises" Δ m = 1, puisque, en polarisation perpendiculaire ($\vec{H}_1 \perp \vec{H}_o$), B est pratiquement constant. Dans la région des transitions "interdites", en polarisation parallèle ($\vec{H}_1 // \vec{H}_o$) l'absorption s'affaiblit progressivement en passant des raies Hmin et H_x^1 aux raies H_y^1 et H_z^1. Cette dernière est généralement si peu intense qu'elle n'est pas visible expérimentalement. En polarisation perpendiculaire, seule la raie H_{min} persiste.

On présente finalement les spectres sous leur forme dérivée tels qu'ils sont enregistrés lors d'une expérience de RPE . La figure (II-10) montre les trois types de spectres que l'on observe pour les molécules de faible symétrie, dont les trois niveaux d'énergie de l'état triplet ne sont pas dégénérés, même en l'absence de champ extérieur.

Cette figure montre les différents spectres dérivés d'absorption paramagnétique de l'état triplet phosphorescent de la phénoxazine, que nous avons étudié dans des conditions analogues à celles décrites pour le naphtalène (les valeurs des trois paramètres X,Y et Z sont comparables à celles du naphtalène).

Pour être complet, il faut enfin ajouter au spectre d'absorption une raie étroite située au milieu de la région $\Delta m = 1$ (dans la région $g = 2$) . Cette raie correspond à l'absorption simultanée de deux quanta δ qui fait passer directement la molécule du niveau d'énergie le plus bas à celui d'énergie le plus haut. C'est donc une transition $\Delta m = 2$ véritable (66) . L'intensité de cette raie est proportionnelle au carré de la puissance hyperfréquence incidente ce qui démontre bien qu'elle est due à une absorption simultanée de deux quanta. Cette raie est située à une valeur du champ statique placée dans la région de résonance de la plupart des radicaux libres. Aussi on ne peut l'observer qu'au tout début de l'irradiation ultraviolette excitatrice et en utilisant des solvants peu photosensibles ; sinon elle est totalement absorbée dans le signal beaucoup plus intense des radicaux libres induits par l'excitation ultra-violette du solvant.

Spectres des molécules de symétrie supérieure :

Dans le cas du coronène (fig. II-11) qui présente comme le triphénylène un axe de symétrie cylindrique, les axes x et y sont physiquement équivalents et ne peuvent être définis. Le plan de la molécule ne possède plus de direction privilégiée.

Lorsque la direction du champ magnétique statique est comprise dans ce plan, on observe une forte absorption paramagnétique correspondant à la fusion des raies H_x et H_y mais d'intensité très supérieure puisqu'elle correspond à toute une famille de droites constituant le plan au lieu d'une seule orientation canonique.

Les raies H_z ont un sort différent dans les deux régions du spectre d'absorption :

- dans la région des transitions "permises", les deux raies H_z^2 et H_z^3 , non modifiées, limitent comme précédemment le domaine des transitions $\Delta m = 1$.

- dans la région des transitions "interdites", la règle $\Delta m = 2$ s'appliquent rigoureusement à cette transition.

En effet, lorsque l'axe de symétrie de la molécule est confondu avec la direction du champ magnétique statique, la quantification de l'orientation du moment $\vec{S}$ est symétrique par rapport à cet axe quelle que soit l'intensité du champ $\vec{H_o}$. Pour toute autre orientation de la molécule, la symétrie de l'interaction Zeeman ne correspond plus à celle de l'interaction dipolaire. Il y a alors levée de l'interdiction.

Les transitions " $\Delta m = 2$" sont donc possibles lorsque la direction du champ statique est comprise dans le plan de la molécule.

L'intensité de la raie correspondante H_{ρ}^{1} est du même ordre que celle de la raie H_{min}, mais la raie H_{z}^{1} a disparu.

Les spectres obtenus expérimentalement pour l'état triplet du coronène (fig. II-1i) résume cette disposition, générale à toutes les molécules possédant un axe de symétrie d'ordre trois ou supérieur.

On dispose donc d'un moyen d'étude de la symétrie de la distribution électronique d'une molécule à l'état excité triplet. Cette symétrie n'est pas nécessairement aussi élevée que celle qui apparait dans la formule chimique développée de la substance étudiée.

I.7 - PRODUCTION ET OBSERVATION MAGNETIQUE DES ETATS TRIPLETS DES MOLECULES PHOSPHORESCENTES

A la différence des radicaux libres, qui peuvent être piégés après production et étudiés par RPE dans un deuxième temps, la durée de vie intrinsèque d'un état triplet nécessite excitation et mesure magnétique simultanées. Il faut obtenir une population de l'état triplet aussi élevée que possible dans la cavité résonante de l'appareil de RPE. On utilise pour cela une cavité à transmission optique dans laquelle il est possible d'exciter directement l'échantillon par un rayonnement ultra-violet, tout en effectuant les mesures magnétiques. De telles cavités résonantes, réalisées pour que le champ oscillant hyperfréquence soit polarisé perpendiculairement au champ statique extérieur, sont commercialisées. Mais il est nécessaire de construire soi-même les cavités à polarisation parallèle.

La nécessité d'équiper ces cavités avec un dispositif permettant de maintenir l'échantillon à basse température (77°K), sans limiter excessivement le flux ultra-violet incident, pose un problème technique délicat. Il faut en effet conserver à la cavité un facteur de surtension suffisant pour obtenir une bonne sensibilité.

L'observation de la raie H_{min} est relativement facile puisqu'elle ne nécessite qu'une population stationnaire de l'état triplet assez modeste. Mais elle ne permet de connaitre que le paramètre D* qui ne représente que globalement l'état électronique de la molécule en champ nul.

L'observation des spectres complets des transitions "$\Delta m = 2$" et $\Delta m = 1$ nécessite une population de l'état triplet au moins cent fois supérieure. Ceci implique, même dans le cas des molécules les plus favorables, une amélioration optimum de tous les facteurs déterminant la population stationnaire de l'état triplet : forte concen-

tration moléculaire, excitation intense, conversion de l'état singulet excité vers l'état triplet, durée de vie prolongée de cet état.

Parmi ces différents facteurs certains sont liés à la structure électronique de la molécule dans des divers états quantiques, d'autres, liés à des propriétés moléculaires nucléaires, sont modifiables ; par exemple la durée de vie de l'état triplet du naphtalène à 77° K peut être multipliée par dix en substituant des atomes de deutérium aux atomes d'hydrogène, en raison des modifications que cela entraine dans les vibrations moléculaires.

De même si l'on compare la phénothiazine et la phénoxazine la durée de vie de l'état triplet est multipliée par un facteur supérieur à vingt par la substitution d'un atome d'oxygène à un atome de soufre bien que ces atomes aient des propriétés électroniques très semblables. Une substitution nucléaire comme la deutération a l'avantage, de plus, de diminuer la largeur des raies d'absorption paramagnétique par suppression du couplage magnétique électro-nucléaire avec les protons, ce qui améliore la sensibilité des mesures.

Parmi les facteurs extérieurs jouant le plus sur la conversion vers l'état triplet et la stabilité de celui-ci il faut citer surtout la température et la rigidité de la matrice dans laquelle sont dispersées les molécules.

Puisque la conversion et la stabilité dépendent des collisions thermiques et des interactions vibrationnelles, on opère généralement à basse température, 77°K par exemple, pour favoriser la phosphorescence par rapport à la fluorescence et éviter la dépopulation de l'état triplet par transition non radiative. A ces températures les solutions organiques sont rigides, mais si l'on veut opérer à température plus élevée il faut utiliser des milieux solides dans des conditions normales, comme les plastiques.

La durée de vie de l'état triplet dépend aussi d'éventuelles interactions magnétiques, soit, des molécules phosphorescentes elles-mêmes lorsqu'elles sont à très fortes concentrations, soit, avec un autre soluté paramagnétique : ions de transition, radical libre et surtout oxygène. L'effet de ces interactions est complexe et peut jouer dans les deux sens sur la durée de la vie .

Pour porter un nombre maximum de molécules dans des états excités il faut qu'un grand flux de photons ultra-violets parvienne au sein de l'échantillon et que les molécules phosphorescentes en absorbent la plus grande fraction possible. Ceci pose des problèmes techniques souvent difficiles à résoudre. Il faut opérer sur des solutions fortement concentrées, (ce qui impose, des limitations dans le choix des solvants), dans des milieux transparents dans le domaine spectral du rayonnement ultra-violet incident

correspondant au spectre d'excitation de la phosphorescence des molécules étudiées. On choisit pour cela des solvants organiques purs (éthanol) ou en association (EPA) qui donnent à basse température des verres rigides transparents. La moindre trace d'eau ou d'impureté organique dans ces solvants provoque une cristallisation du milieu qui diminue énormément la transparence. La source de rayonnement ultraviolet doit être puissante (500 W à 1 kW) et cette puissance doit être émise au mieux dans le domaine de longueur d'onde correspondant à l'excitation de la phosphorescence. On est alors souvent géné par la dégradation photochimique du solvant et du soluté. Cette dernière éteint parfois très rapidement la phosphorescence. Il y a donc intérêt à éliminer à l'aide de filtres la composante dure du rayonnement émis par la source. On diminue aussi les possibilités de dégradation photochimique par un dégazage soigné des solutions et en les maintenant sous un vide poussé.

Toutes ces considérations physiques et expérimentales limitent beaucoup le nombre de molécules dont l'état triplet le plus bas a été étudié en détail par RPE sur des solutions de molécules orientées au hasard : une dizaine environ dont la plupart sont des hydrocarbures aromatiques (Aux références déjà citées on peut ajouter les références (67) et (68) groupant les derniers travaux de Van der Waals et de Groot et la référence (69) résumant les travaux de Smaller).

Les études sur des molécules orientées préférentiellement dans un monocristal sont encore plus rares car très difficiles à réaliser. Elles se sont limitées à l'étude du naphtalène (59) de la quinoxaline (70) et du phénantrène (7I). Seule la transition H_{min} observée sur des solutions vitrifiées a permis d'identifier un état triplet paramagnétique sur un très grand nombre de molécules. Ce type d'expérience simplifiée permet de multiples applications mais ne suffit pas à l'étude détaillée de la structure électronique de la molécule.

Nous nous sommes intéressés, en collaboration avec M. Ptak et A. Haug, à ces deux types d'investigations. Bien qu'un exposé détaillé de nos travaux, tant du point de vue expérimental que du point de vue purement physique n'ait pas sa place dans ce travail, nous allons rapidement présenter quelques résultats en les englobant dans le cadre plus général des applications physiques et des applications biophysiques de l'étude paramagnétique des états triplets.

oOo

CHAPITRE II

APPLICATIONS PHYSIQUES DE L'ETUDE MAGNETIQUE DES ETATS TRIPLETS MOLECULAIRES

Les applications physiques de l'étude des états triplets moléculaires sont de deux types :

- Etude de la structure électronique des états triplets. Cette étude découle directement de la théorie que nous venons de présenter. Elle peut se prolonger parfois par l'étude magnétique d'autres propriétés électroniques de la molécule. L'étude magnéto-optique des moments de transition moléculaires nous en fournira un exemple.

- Etude des transferts d'énergie intra et inter-moléculaires.

II.1 - STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ETATS TRIPLETS MOLECULAIRES

Il est facile de connaître les énergies relatives des trois niveaux de l'état triplet en champ nul à partir de son spectre de RPE. Les équations (a) (i) et (j) permettent le calcul de ces énergies X, Y, et Z même si on n'identifie que deux valeurs stationnaires du champ résonant. Une discussion détaillée de l'interprétation des spectres selon les valeurs relatives des paramètres X, Y, Z et du quantum hyperfréquence δ est développée dans l'étude de Kottis et Lefebvre (64) (65), même pour les spectres incomplets ne présentant que deux raies. Le choix des axes x, y, z, est arbitrairement fixé pour que les énergies correspondantes soient dans l'ordre $|X| \leqslant |Y| < |Z|$.

La relation (a) précise que la somme de ces trois paramètres doit être nulle. Il faut donc nécessairement que le paramètre le plus grand en valeur absolue ($|Z|$) ait un signe opposé à celui des deux autres. Mais la considération des spectres de RPE ne peut fournir que le signe relatif des trois paramètres puisque l'ensemble des formules décrivant le spectre montre que celui-ci est invariant lors d'un changement simultané des signes des trois paramètres. On

peut donc envisager deux dispositions des niveaux magnétiques correspondant au même spectre de RPE. (fig. II-14) . En opérant à très basse températures (1,65 et 4°K) Hornig et Hyde (72) (voir aussi (73)) ont montré que l'on pouvait déterminer le signe absolu des paramètres en considérant la variation , avec la température, de l'intensité relative des différentes raies du spectre d'absorption Il est nécessaire d'opérer à très basse température pour que l'énergie du quantum thermique, kT, soit du même ordre que l'énergie $\Delta \varepsilon_i$ séparant les niveaux.

Les populations des trois niveaux sont alors nettement différentes et l'intensité relative des deux raies $\Delta m = 1$ correspondant à une même orientation, proportionnelle à $(N_3 - N_1) / (N_2 - N_3)$ varie avec la température. Le sens de cette variation permet de déterminer le signe absolu des paramètres. Cette variation tend très rapidement vers une asymptote comme l'exponentielle de la loi de Boltzman ($e^{-\Delta\varepsilon_i/kT}$) qui détermine l'importance relative des populations N_1 , N_2, et N_3 des trois niveaux : l'intensité relative est pratiquement constante au-delà de 10°K. Une telle étude n'a été faite que pour le naphtalène ; le paramètre Z lié au plan de la molécule (z = 0) est négatif. Dans les autres cas, il faut se contenter, s'ils existent, des résultats des calculs théoriques.

Ceux-ci permettent aussi de rattacher le système d'axes principaux du tenseur d'inter-action spin-spin de l'état triplet au squelette de la molécule si on ne dispose pas d'expériences réalisées sur un monocristal.

La connaissance des valeurs des niveaux d'énergie de l'état triplet en champ nul permet une représentation de la distribution des deux électrons optiques de l'état triplet sur l'ensemble de la molécule : leur localisation, l'orientation de leur spin et la symétrie de l'état excité.

Si l'inclusion des molécules dans un monocristal est possible, le couplage hyperfin des spins des électrons et des spins éventuels des noyaux permet une description encore plus détaillée de la densité de spin électronique sur l'ensemble de la molécule (70) (74).

Ces résultats fournissent à la théorie les hypothèses nécessair au calcul par la théorie quantique de la structure électronique de l'état triplet, ou confirment la validité de calculs préalables (voir par exemple (68)).

La symétrie de cette structure est parfois différente de celle de l'état fondamental. Le benzène dans l'état triplet perd sa symétrie trigonale (67) (75) ; à 20° K les spectres de RPE ne présente pas de raie H_o, comme ce serait le cas pour une symétrie trigonale de l'état triplet. Il y a donc distorsion de la molécule et trois configu-

rations équivalentes possibles. A température plus élevée, l'interconversion très rapide entre ces configurations rétablit la symétrie trigonale.

II.2 - ETUDE MAGNETO-OPTIQUE DES MOMENTS DE TRANSITION MOLECULAIRES

S'il est possible, au sein d'une solution vitrifiée, de ne porter à l'état triplet que les molécules orientées selon une direction préférentielle, on retrouve des conditions de résonance se rapprochant de celles des solutions parfaitement orientées par dispersion dans un monocristal. Cette excitation préférentielle peut être peut être opérée par photo-sélection .

Nous avons réalisé de telles expériences, suggérées par Kottis et Lefebvre (76), en peuplant l'état triplet de molécules aromatiques phosphorescentes par excitation avec un rayonnement ultra-violet polarisé. Dans ces conditions, les molécules dont l'axe portant le moment de transition dipolaire électrique de la transition singulet-singulet responsable de la population de l'état triplet est perpendiculaire au vecteur électrique $\vec{E}$ de la lumière incidente ne seront pas excitées.

Dans le cas de la phénoxazine (fig. II-12) la symétrie moléculaire est suffisante pour que les axes principaux du tenseur d'interaction spin - spin soient aussi ceux des moments des transitions dipolaires électriques de la molécule, et l'état triplet se peuple à partir d'une seule transition singulet-singulet dont le moment est donc parallèle à l'un des axes x, y ou z. Lorsque le vecteur électrique $\vec{E}$ du rayonnement lumineux incident est parallèle au champ magnétique extérieur, seules les raies correspondant à l'orientation canonique de la molécule liée au moment de la transition excitatrice apparaissent dans le spectre de résonance paramagnétique de l'état triplet.

En effet, les molécules disposées selon les deux autres orientations canoniques ne sont pas portées à l'état triplet puisque le moment de la transition excitatrice est alors perpendiculaire à la direction du vecteur électrique $\vec{E}$ de la lumière incidente. Lorsque le vecteur électrique lumineux est perpendiculaire à la direction du champ statique, les raies correspondant aux deux dernières orientations canoniques apparaissent, et celles correspondant à la première orientation disparaissent puisque les molécules habituellement responsables de ces raies ne sont pas excitées, le moment de la transition excitatrice étant parallèle au champ. On obtient donc pour ces deux polarisations de la lumière incidente deux fractions complémentaires du spectre de RPE de l'état triplet. La raie H_{min} et celle correspondant à la transition à deux quanta, sont peu sensibles à

la polarisation puisqu'elles sont liées à un ensemble de molécules d'orientations variables. Pour les polarisations intermédiaires, si $\ominus$ est l'angle des directions du champ magnétique extérieur $\vec{H_0}$ et du vecteur électrique lumineux $\vec{E}$, l'intensité des différentes raies canoniques varie en $\cos^2 \ominus$ ou en $\sin^2 \ominus$, ce qui confirme le haut degré de polarisation de la transition excitatrice.

Les spectres obtenus expérimentalement (fig. II-12) permettent d'affirmer que le moment de la transition dipolaire électrique excitatrice responsable de la population de l'état triplet est dirigé selon l'un des axes principaux du tenseur d'interaction spin-spin de l'état triplet, et plus éxactement parallèlement à l'axe x correspondant à l'énergie d'interaction dipolaire la plus faible. Les propriétés optiques de la molécule montrent que l'état triplet est peuplé par conversion interne à partir d'un état singulet obtenu par une transition ($n \longrightarrow \pi^*$) d'un des électrons du doublet libre de l'atome d'azote. Le moment dipolaire d'une telle transition doit être perpendiculaire au plan de la molécule (en fait la molécule de phénoxazine n'est pas parfaitement plane, mais ceci ne change rien à l'interprétation des résultats).

On peut donc associer le paramètre X à l'interaction dipolaire des deux spins dans le plan de la molécule (x = 0). Par contre, l'attribution relative des paramètres Y et Z aux deux axes principaux dirigés , pour des raisons de symétrie, selon le grand axe et le petit axe du plan de la molécule, reste indéterminée. Seules des expériences sur un monocristal lèveraient cette indétermination.

Une expérience analogue effectuée sur le coronène (fig.II-13) qui possède une symétrie cylindrique, confirme que l'excitation de l'état triplet se fait par une transition ($\pi \longrightarrow \pi^*$) dont le moment est situé dans le plan de la molécule mais sans orientation privilégiée. Les raies H_0 correspondent à l'orientation de la direction du champ magnétique dans ce plan, sont peu sensibles à la valeur de l'angle $\ominus$ caractérisant la polarisation lumineuse. Par contre, les raies H_z pour lesquelles le champ magnétique est parallèle à l'axe de symétrie de la molécule, disparaissent lorsque $\ominus$ est nul. Le moment de transition est donc perpendiculaire à l'axe de symétrie. En fait un léger effet de polarisation observé sur les raies H_0 vient compliquer ce schéma simple.

Dans le cas du carbazole et du phénantrène, l'interprétation de ces expériences est plus complexe. Elles confirment les résultats obtenus par étude optique selon lesquels plusieurs transitions, dont les moments sont orientés dans le plan de la molécule perpendiculairement les uns aux autres, contribuent à la population de

l'état triplet. Il faut tenir compte alors de la probabilité relative de ces transitions.

On voit que ces expériences magnéto-optiques apportent un nouveau moyen d'étude des moments de transition moléculaires. Inversement, lorsque ceux-ci sont connus, elles peuvent contribuer à l'identification des axes principaux du tenseur d'interaction spin-spin de l'état triplet des molécules phosphorescentes.

II.3 - ETAT TRIPLET ET TRANSFERT D'ENERGIE

Les transferts d'énergie à partir des états triplets ont un grand rôle en photochimie et en photobiologie. Les techniques de RPE conviennent bien à leur étude. En effet , chaque type de molécule a un état triplet caractérisé par des paramètres de levées de dégénérescence en champ nul bien définis. Par résonance paramagnétique il est donc facile, même avec la seule raie H_{min}, d'identifier un état triplet grâce à la valeur des champs résonants stationnaires. L'intensité des raies d'absorption paramagnétique permet aussi de mesurer la concentration relative de l'état triplet d'un type de molécule donné.

Il est même possible d'observer différents états triplets d'une même molécule et d'étudier ainsi les problèmes de transferts intramoléculaires d'énergie. L'exemple déjà cité du benzène (67) illustre les possibilités d'étude de la cinétique de conversion entre différentes configurations d'un état triplet.

Dans le cas de la molécule de triptycène présenté dans le même article, on observe un véritable transfert d'énergie intramoléculaire ; cette molécule est constituée de trois noyaux naphtalène non conjugués entre eux. A basse température l'excitation triplet reste localisée sur l'un de ceux-ci, et le spectre de RPE est identique à celui de l'état triplet du naphtalène. Si la température s'élève, un transfert d'énergie très rapide se produit entre les trois noyaux et modifie le spectre de RPE. Les transferts intramoléculaires entre les différents noyaux aromatiques d'une macromolécule se rapprochent plus du problème des transferts intermoléculaires. Le cas des protéines nous en donnera un exemple.

Les transferts intermoléculaires sont plus faciles à mettre en évidence. Nous avons observé , par exemple, qu'en présence de phénoxazine l'intensité du signal H_{min} du naphtalène est augmentée tandis que celle du signal de la phénoxazine est inférieure à ce qu'elle est pour une solution pure de phénoxazine à la même concentration. Il y a donc transfert de l'état triplet de la phénoxazine à celui du naphtalène. En effet , le naphtalène n'absorbe pas les radiations ultra-violettes peuplant l'état triplet de la phénoxazine.

L'interprètation de ces transferts peut se faire par considération des relations d'énergie entre donneur et accepteur, mais le rôle de la matrice commune est important.

Nous n'entrerons pas dans l'exposé de ces théories (pour quelques exemples voir la référence (69)) .

Nous illustrerons ces problèmes de transfert d'énergie entre solutés différents, ou avec le solvant, par quelques exemples pris sur des systèmes biologiques.

oOo

CHAPITRE III

APPLICATIONS BIOLOGIQUES DE L'ETUDE MAGNETIQUE DES ETATS TRIPLETS MOLECULAIRES

Il n'a encore jamais été possible de mettre en évidence "in vivo" un état triplet moléculaire par expérience magnétique. Les énergies mises en jeu dans les processus de phosphorescence dépassent de beaucoup les "sauts d'énergie" habituellement observés au cours des réactions métaboliques. De telles énergies ne peuvent être atteintes que par excitation par un rayonnement électromagnétique extérieur.

Dans ce cas, il est parfaitement raisonnable d'envisager le rôle éventuel, "in vivo," d'un état triplet de molécules biologiques phosphorescentes. A côté de ce domaine d'applications à la photobiologie, photosynthèse et action biologique des radiations, l'étude de l'état triplet de molécules d'intérêt biologique peut apporter des renseignements sur la structure électronique de ces molécules et contibuer ainsi à la compréhension de mécanismes biologiques élémentaires comme l'aspect physique de réactions enzymatiques ou de l'action d'agents thérapeutiques.

Nous illustrerons ces deux types d'investigations par deux exemples :

- la contribution, apportée par l'étude de leur état triplet, à connaissance de la structure électronique de deux types de coenzymes : ptéridines et flavines.

- quelques phénomènes de transfert et d'action photodynamique observés sur des systèmes biologiques.

III. 1 - STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ETAT TRIPLET DES PTERIDINES ET DES FLAVINES

Le squelette moléculaire des ptéridines (fig. II-15a) est commun à plusieurs molécules jouant un rôle dynamique important au cours de

réactions enzymatiques :

- l'acide folique, facteur de croissance indispensable aux organismes vivants. C'est un coenzyme essentiel dans le métabolisme du transfert du carbone. Il est constitué de trois unités : une 4 céto-2 amino-ptéridine, un acide para-aminobenzoïque et un acide glutamique.

- les flavines dont le noyau principal, l'isoalloxazine est une benzoptéridine (fig. II-15 b).

La riboflavine dans sa forme mononucléotidique (FMN); ou combinée à l'adénine sous forme dinucléotidique (FAD), constitue le coenzyme de l'une des trois grandes classes d'enzymes d'oxydo-réduction : pyridinoprotéines, flavoprotéines et cytochromes.

Parmi ces flavoprotéines une des plus célèbres est le ferment jaune de Warburg mais il en existe un très grand nombre assurant des oxydo-réductions cellulaires. L'oxydo-réduction divalente des coenzymes flaviniques se fait en deux étapes ; le stade intermédiaire entre la forme réduite et la forme oxydée (fig. II-15 c) est donc nécessairement un radical libre . Un très grand intérêt a été porté à la structure électronique de ce radical, libre, dont on pense qu'il est la forme active du coenzyme, afin de connaitre le site actif du coenzyme et d'étudier éventuellement ses rapports avec le substrat subissant l'oxydo-réduction. Ce radical libre n'a pas été détecté par voie magnétique in vivo, mais il a fait l'objet d'études nombreuses par RPE in vitro, souvent complétées par l'étude théorique de la répartition de son électron célibataire ((77) à(85)) . Il semble admis que cet électron est concentré essentiellement en N_{10} et non en N_1 comme on pouvait aussi le penser, N_3 étant pour sa part probablement impliqué dans une liaison avec l'apoenzyme. Le rôle de la chaine latérale ribityl semble sans effet sur la structure du radical libre.

On a montré récemment (86) que la liaison avec le substrat doit se faire, par l'intermédiaire d'ions métalliques, en N_{10}. Ceci confirme que cet atome d'azote constitue probablement le site actif de la molécule.

Néanmoins certains points restent discutés. En particulier, le rôle du cycle benzénique et des autres substituants latéraux, méthyl ou oxygène, n'apparait pas clairement.

Toutes ces considérations nous ont amenés à étudier la structure électronique de ces molécules dans leur état excité triplet. Un tel état ne reflète pas nécessairement la structure de la molécule à l'état radicalaire, mais il permet néanmoins d'apprécier le rôle des différentes parties du cycle et de ses substituants latéraux sur la distribution électronique. On peut admettre que les deux électrons

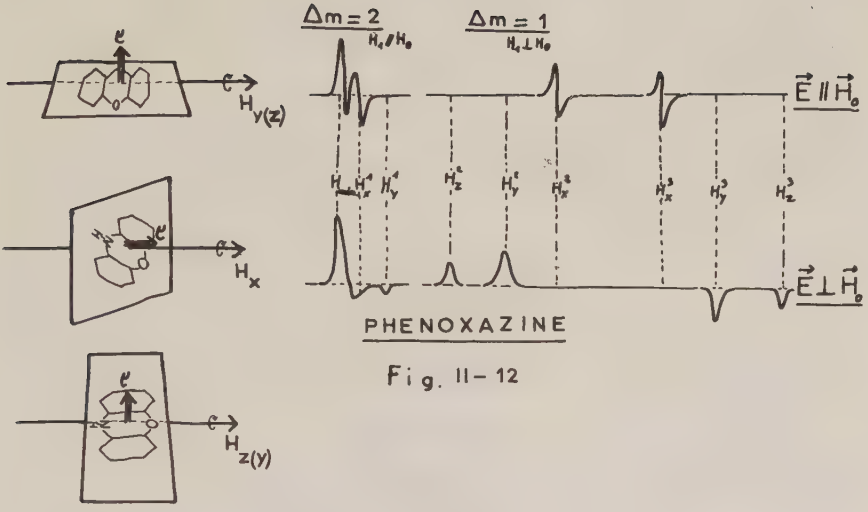


Fig. II – 12

Fig. II – 13

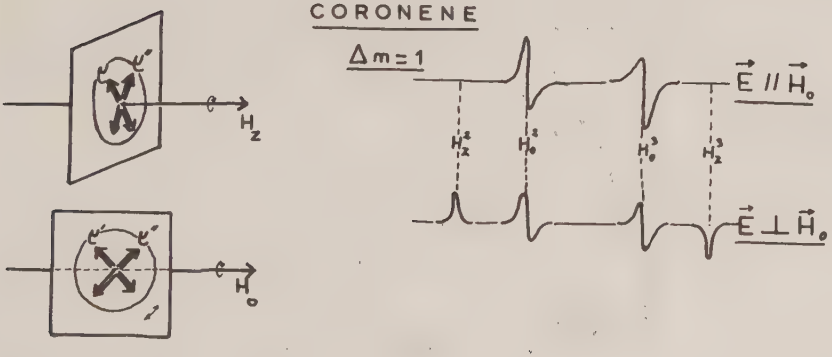


Fig. II – 14

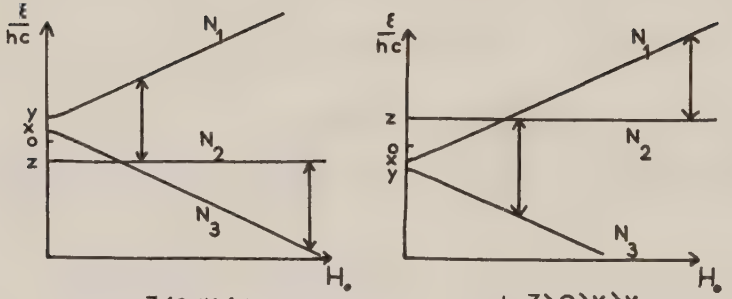


Fig. II – 15

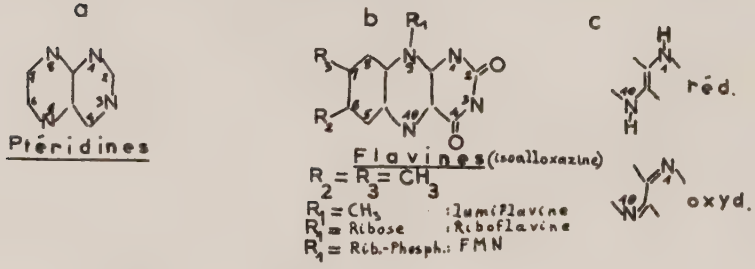
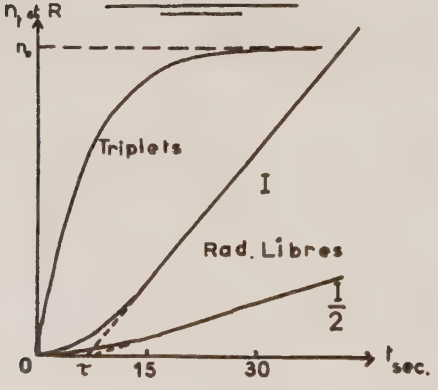


Fig. II – 16



de l'état triplet sont situés sur des orbitales moléculaires semblables à celle de l'électron célibataire du radical libre, bien qu'il soit certain que l'interaction des deux électrons perturbe en partie cette similitude.

Cependant dans le cas de la phénothiazine et de la phénoxazine, les informations que nous avons obtenues sur la structure de l'état triplet confirment le parallélisme entre la distribution de spin des deux électrons de l'état triplet et celle de l'électron célibataire du radical libre. Puisque ces molécules ont une structure très semblable à celle des flavines, on peut admettre cette analogie pour ces dernières.

Nous n'entrerons pas dans l'aspect expérimental et physique de cette étude. Les résultats obtenus par l'observation de la raie H_{min} du spectre de RPE de l'état triplet de plus de vingt dérivés de la ptéridine et de l'isoalloxazine permettent les conclusions suivantes :

- Le paramètre de séparation en champ nul D^* de l'état triplet phosphorescent, obtenu à partir de la valeur du champ résonant stationnaire de la raie H_{min}, est d'une remarquable constance pour la totalité de ces molécules. Ceci traduit une similitude de la distribution des deux spins électroniques sur l'ensemble de la molécule.

- Le comportement identique des ptéridines et des flavines montre que le cycle benzénique ne joue qu'un rôle très secondaire dans la structure électronique des coenzymes flaviniques. Cependant, ce cycle est indispensable à la fonction coenzymatique, et la simple absence des deux groupements méthyl en C_6 et C_7 retire à la riboflavine ses propriétés vitaminiques. Il faut donc penser que cette partie latérale de la molécule , indispensable, est impliquée dans des réactions métaboliques différentes des réactions d'oxydoréduction enzymatiques ou joue, au cours de ces dernières, un rôle stérique important.

- De même on peut montrer le rôle des azotes du cycle et des autres substituants latéraux par différentes modifications chimiques : substitution de groupements méthyl ou amine aux protons, hydroxylation ou méthoxylation des groupements cétoniques, attachement de chaines carbonées aliphatiques ou aromatiques à la place de la chaine ribityl.

Toutes ces modifications sont pratiquement sans effet sur l'intensité et la position du signal de résonance de l'état triplet. La répartition des spins électroniques est donc limitée au cycle ptéridinique sans extension notable sur les atomes latéraux. Seule la substitution en N_{10} d'une chaine latéral éteint la phosphorescence et fait disparaitre le signal magnétique. On peut donc penser finalement que l'excitation de la riboflavine et de ses dérivés vers l'état triplet se fait par une transition $n \longrightarrow \pi^*$ à partir d'un électron

du doublet libre de N_{10}. Toute réduction mono ou divalente bloquant cette paire d'électrons par addition d'un proton fait aussi disparaitre l'état triplet (87). Cette observation de Piette et Shiga confirme donc notre hypothèse.

La faible intensité de l'interaction dipolaire des deux électrons ($D^* \simeq 0,06\ cm^{-1}$) montre qu'ils sont localisés à une distance assez importante l'un de l'autre (probablement dans le voisinage des azotes 1 et 10). Nous poursuivons cette étude sur des molécules plus simples, mais de structure semblable, pour préciser cette localisation.

L'ensemble de ces résultats apporte donc des arguments notables pour la solution des points litigieux de la structure et du mode d'action des radicaux libres flaviniques. Ils confirment le rôle prépondérant du cycle ptéridinique dans la structure des états excités de la molécule, et la haute concentration des électrons peu liés sur le noyau d'azote 10. Cette région de la molécule est donc très vraisemblablement le site actif d'oxydo-réduction des coenzymes flaviniques.

III.2 - ROLE DE L'ETAT TRIPLET DANS LES MECANISMES PHOTOBIOLOGIQUES

Comme deuxième exemple d'application à la biologie de l'étude magnétique des états triplets, nous résumerons rapidement quelques travaux effectués sur les transferts d'énergie observés à partir d'états triplets de molécules aromatiques biologiques.

Des états triplets phosphorescents ont été observés sur plusieurs types de molécules biologiques : à côté des coenzymes précédemment cités, les acides aminés aromatiques (tryptophane, phenylalanine, tyrosine) présentent une phosphorescence suffisamment intense pour que l'on puisse observer le signa de RPE de l'état triplet correspondant dans différentes combinaisons oligo ou polypeptidiques (protéines) en solutions vitrifiées ou à l'état solide (88).

On peut montrer ainsi la possibilité de transferts d'énergie triplet-triplet inter ou intra-moléculaires (89) :

Par exemple, dans les conditions où l'on ne détecte habituellement que le triplet du tryptophane, le triplet de la tyrosine apparait si on excite une solution du dipeptide tryptophyl-tyrosine. Ce transfert peut s'observer aussi sur des solutions équimoléculaires des deux acides aminés non unis par une liaison peptidique, mais le transfert est alors beaucoup moins intense.

Des transferts analogues ont été observés dans le cas de complexes flavines -tryptophane (87), mais le signal triplet du groupement flavinique n'a pas été observé si on complexe la flavine avec des molécules plus grosses comme les apoenzymes des flavoprotéines.

De tels résultats offrent une voie d'abord pour l'étude du problème photobiologique du transfert d'énergie entre un groupement chromophore absorbant et un site secondaire où se manifeste l'effet photoinduit. L'observation par RPE des états triplets de constituants nucléiques (98) ouvre par exemple des perspectives nouvelles pour l'étude des mécanismes de photo-inactivation virale et cellulaire.

Action photosensibilisatrice et état triplet :

L'action photodynamique, ou photosensibilisatrice, des molécules aromatiques représente un autre aspect de transfert d'énergie intermoléculaire pouvant impliquer un état triplet.

Le phénomène de photosensibilisation cutanée par les dérivés flaviniques a été observé il y a près d'un demi-siècle. Depuis, d'innombrables travaux se sont intéressés au problème de la photosensibilisation in vivo ou in vitro par des substances artificielles (thiazines, acridines et colorants divers (voir (92)) ou naturelles (flavines). L'action photodynamique des flavines en particulier, a fait l'objet de travaux récents sur les protéines (90) et les acides nucléiques (9I). Ces molécules photosensibilisatrices sont en général très phosphorescentes. La longue durée de vie de leur état triplet, bien que contre-balancée par l'interdiction relative des transitions entre états de multiplicités différentes, favorise la probabilité de réaction de la molécule excitée dans cet état métastable. Il est donc logique d'envisager le rôle d'un état triplet dans la chaîne d'évènements photochimiques conduisant aux photolésions finalement observées.

Le rôle de l'état triplet des acides aminés aromatiques a pu être mis en évidence dans des réactions de photosensibilisation de solvants. La présence de très faible quantité d'acide aminé aromatique comme le tryptophane (ou du noyau dont il est issu, l'indole), conduit à une augmentation très importante (10 à 20 fois) de la quantité de radicaux libres induits dans un solvant alcoolique (89) (95). On peut montrer que cet effet photosensibilisateur est dû à une seconde absorption d'un photon $h\nu_2$ (fig. II-1) par l'état triplet T_o du tryptophane. Cette absorption biphotonique, favorisée par la très longue durée de vie de l'état T_o (7 secondes à 77°K), permet d'atteindre des énergies élevées, pour lesquelles le rendement photolytique de l'alcool est grand. Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer le transfert de cet excès d'énergie au solvant : éjection d'un électron par l'état triplet excité instable ou formation d'un complexe éthanol-tryptophane par liaisons secondaires. Le mécanisme de l'action sensibilisatrice est confirmé par deux types d'expériences : (fig. II-16).

- Le taux de formation des radicaux libres du solvant, dR/dt, est proportionnel à la concentration instantanée, n_t, du triplet du soluté. Celle-ci tend rapidement vers une valeur stationnaire n_o, et la concentration R croît alors linéairement. Lorsque l'excitation lumineuse est siffusamment faible pour ne pas saturer la population de l'état triplet, l'abscisse à l'origine de la partie rectiligne de la courbe R(t) doit être égale à la durée de vie de l'état triplet du soluté.

- La pente de cette partie rectiligne, représentant la vitesse de formation des radicaux du solvant lorsqu'on a atteint une population stationnaire de l'état triplet du soluté, est proportionnelle au carré de l'intensité lumineuse incidente,ce qui confirme l'hypothèse d'une absorption biphotonique.

Nous avons observé des résultats analogues mais moins nets avec les dérivés de la riboflavine. On peut donc penser que l'action photodynamique de ces composés implique le rôle d'un état triplet.

Etat triplet et photosynthèse :

L'observation par RPE d'un état triplet sur certaines porphyrines (93), puis sur la chlorophylle elle-même (94) , est venue récemment renforcer l'intérêt grandissant porté au rôle d'un état triplet dans la photosynthèse.

Ce sujet a déjà fait l'objet d'études expérimentales et théoriques (voir (96) (97)). D'après les premiers résultats, il semble raisonnable d'envisager la place d'un état triplet, in vivo, dans la chaine des processus primaires de la photosynthèse, tant au niveau de l'absorption de l'énergie solaire par la chlorophylle, qu'au niveau du transfert de cette énergie par les autres composants de l'unité photosynthétique.

oOo

CONCLUSIONS

La Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E. ou E.S.R.) est appliquée aux études biologiques depuis dix ans. Après un stade d'études qualitatives empiriques, on lui a trouvé un champ d'action bien défini, des techniques, des théories propres aux applications biologiques. La résonance paramagnétique électronique est devenue une méthode fondamentale d'étude de la structure des complexes métalliques, des ions de transition, de la dynamique métabolique et enzymatique, de la photobiologie, photo-synthèse et action des rayonnements ultraviolets, des mécanismes primaires d'action des radiations ionisantes. Les résonances paramagnétiques électronique et nucléaire ont pris une place majeure parmi les techniques physiques et chimiques d'étude de la matière : morphologie nucléaire et structure électronique. Mises au service de la biologie moléculaire, elles en desservent les deux courants de recherches : structure moléculaire et énergétique de la matière vivante.

Une confrontation continue des résultats des différentes techniques physico-chimiques et des observations purement biologiques est indispensable à une bonne définition des problèmes et à l'interprétation des résultats. Bien que la résonance électronique, en raison de ses difficultés théoriques et instrumentales, reste du domaine du spécialiste physicien, sa mise en oeuvre dans les études biologiques nécessite donc une large formation et collaboration biologiques.

Dans la première partie de cet exposé, on a présenté les propriétés magnétiques de la matière et le phénomène de résonance paramagnétique en termes physiques simples et intuitifs évitant les descriptions mathématiques ou quantiques trop abstraites.

Dans la deuxième partie, l'exemple de l'étude magnétique des états triplets moléculaires a été choisi pour illustrer les possibilités offertes par la RPE aux études de physique moléculaire et de leurs applications biologiques. Ce sujet n'ayant fait, jusqu'alors, l'objet d'aucune publication d'ensemble, on a résumé la théorie de

l'étude magnétique des états triplets de molécules en solution, suivie de quelques exemples d'applications physiques et biologiques, principalement choisis parmi nos travaux personnels .

L'exemple de la Phénoxazine, analogue de la Phénothiazine, a été choisi pour illustrer la théorie générale d'étude des spectres de RPE des états triplets des molécules phosphorescentes orientées au hasard. Une nouvelle méthode, magnéto-optique, d'étude des moments de transition moléculaires est décrite.

Les applications biologiques de l'étude des états triplets moléculaires sont de deux ordres :

- étude de la structure électronique des molécules d'intérêt biologique : à côté des substances pharmacologiques citées ci-dessus, les résultats obtenus sur les ptéridines et les coenzymes flaviniques, et leur interprétation, sont présentés pour illustrer ce type d'investigation.

- étude des transferts d'énergie en photobiologie : quelques exemples, pris dans la littérature, montrent les possibilité offertes par les matériaux biologiques à l'étude des transferts d'énergie à partir d'états triplets. Les perspectives ouvertes dans le domaine de la photosynthèse soulignent, pour terminer, l'importance grandissante de ces investigations.

oOo

Vu, le Président de Thèse : Vu, le Doyen de la Faculté :

M. A. DOGNON M. G. CORDIER

Vu et permis d'imprimer
le Recteur de l'Académie de Paris
M. J. ROCHE

BIBLIOGRAPHIE

A - LIVRES TRAITANT DE LA RPE

1 - ABRAGAM A. -

"Principles of Nuclear Magnetism"
Oxford University Press, 1961.

Edition française :
" Les principes du magnétisme nucléaire"
Presses Universitaires de France.

Ouvrage théorique de base pour la RPE et la RMN. Très mathématique.

2 - ALTSHULER et KOZYREV -

"Electron Paramagnetic Resonance"
Academic Press, 1964.

Exposé des travaux russes. Le plus physique des ouvrages complets, développements vers la physique des solides et le phénomène Maser.

3 - BASS A. et BROIDA -

"Formation and trapping of Free Radicals"
Academic Press, I960

4 - FREYMANN R. et SOUTIF M. -

"La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie"
Dunod, I960.
Bonne introduction à la RPE et à la RMN. Seul ouvrage Français.

5 - GORDY W., SMITH W.V. et TRAMBARULO R.-

"Microwave Spectroscopy ",
John Wiley, I953
Ancien.

6 - INGRAM D.J.E.-

"Spectroscopy at radio and microwave frequencies"
Butterworths 1ere édition 1955, 2e édition révisée, I964
Bonne vue d'ensemble.

7 - INGRAM D.J.E.-

"Free Radicals as studied by Electron Spin Resonance"
Butterworths, I958.
Reste la bible du débutant.

8 - LOW W.-

"Paramagnetic Resonance in Solids"
Supplément 2 of Solid State Physics
Academic press 1960.
Exposé clair du problème des ions de transition.

9 - PAKE G.-

"Paramagnetic Resonance"
Benjamin Inc. I962
Ouvrage théorique le plus facile bien qu'assez mathématique.

10 - SELWOOD P.W.-

"Magnetochemistry"
Interscience, 1956.

11 - SLICHTER P.-

"Principles of Magnetic Resonance"
Harper and Row, 1963
Orienté vers la physique des solides.

12 - SQUIRES T.L.-

"An introduction to Electron Spin Resonance"
Academic Press , 1964
Des erreurs et lacunes graves .'

13 - TOWNES C. et SCHALOW A.L. -

"Microwave Spectroscopy "
Mc Graw Hill, 1956

14 - VAN VLECK J.H. -

"Electric and Magnetic Susceptibilities"
Oxford University Press , 1932
Ancien mais fondamental.

15 - "VARIAN Associates" -

"NMR and EPR Spectroscopy"
Pergamon Press, 1960
Ensemble de mises au point pratiques.

B - REVUES GENERALES DES APPLICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

16 - ANDERSON R. -

in "Molecular physics"
Academic Press, 1962

17 - BERSOHN R. -

in "Détermination of Organic Structure by Physical Methods"
(Nachod et Phillips ed.) Vol. 2 Academic Press I962

18 - BLEANEY B. et STEVENS K. -

Reports on Progress in physics, I6, 108 , 1953,
19 - BOWERS K.D. et OWEN J.: id. I8, 304 , 1955

20 - CARRINGTON -

Quart. Rev. 17, 67, 1963.

21 - FELTHAM R.D. -

J. Inorg. Nucl. Chem. 16, 193, 1961.

22 - FRAENKEL G.K. -

in "Physical Methods of Organic chemistry"
(Weissberger ed.) Vol. IV 3e édition Interscience (I959)

23 - FRAENKEL G.K. -

Ann. Rev. Phys. Chem. 10, (I959)

24 - HEISE J.J. et TREHARNE R.W. -

Dev. Applied Spect. 3 , 340 (1954)

25 - INGRAM D.J.E. -

Lab. Practice , Juin I963 , p. 518.

26 - JARRET H.S. -

Solid State Phys. 14, 215 (1963)

27 - KIVELSON D. et THOMSON C. -

Ann. Rev. Phys. Chem. 15, 197 (1964).

28 - Mc DOWELL C.A. -

Rev. Mod. Phys. 53, 528 (I963)

29 - Mc CONNELL H.M. -

Ann. Rev. Phys. Chem. 8 , 105 (I957)

30 - ORTON J.W. -

Reports on Progress in Physics 22, 204 (1959)

31 - SHOORLEY J.N. et WEAVER H.E. -

Ann. Rev. Phys. Chem. 6 , 433 (1955).

32 - SYMONS M.C.R. -

Adv. Phys. Org. Chem. I , 284 (1963)

33 - WEISSMAN S.I. -

Ann. Rev. Phys. Chem. 12 , 151 (196I)

34 - WEISSMAN S.I. -

in "Comprehensive Biochemistry" (Florkin et Stotz ed.)
vol. 3, p. I89, American Elvesier Co, I962.

35 - WERTZ J.E. -

Ann. Rev. Phys. Chem. 9 , 93 (I958).

36 - "Paramagnetic Resonance" :

Proc. First Intern. Conf. Jerusalem I962 (LOW W. ed.)
2 volumes, Academic Press , I963.

37 - "Structure des Radicaux Polyatomiques" -

14e réunion de la Soc. chim. Phys. Bordeaux I964.
J. chim. Phys. 61, n° 11-12 (1964)

38 - "Magnétic and Dielectric Resonance and Relaxation" -

Proc. 11° colloque Ampere Eindhoven I962 (Smidt ed.)
John Wiley, I963.

C - APPLICATIONS DE LA RPE A LA BIOLOGIE

LIVRES :

39 - "Free Radicals in Biological Systems" (Blois et al. ed.)

Academic Press, I96I.
Ensemble d'articles illustrant tous les aspects des applications de la RPE à la biologie.

40 - SCHOFFA G. -

"Elektronspinresonanz in der biologie"
Braun (Karlsruhe) I964
Introduction physique et applications. Bonne mise au point.
La Référence (6) contient aussi des applications biologiques.

MISES AU POINT :

41 - ANDROES G.M. -

"EPR in photosynthetic studies"
Adv. Bot. Res. I, 327-369 (1963)

42 - ANDROES G.M. et CALVIN M. -

"EPR in Biology"
Biophys. J. 2 suppl. 2, 217-258 (1962)

43 - BLOIS M. et WEAVER E. -

in "Photophysiology" (Giese ed.) Ie vol. chap.2
"ESR and its applications to photophysiology"
Academic Press I964

44 - COMMONER B. -

"ESR studies of Biochemical and Biological Systems"
Acad. Roy. Belg. Mem. Sc. 33, 114-161 (1961)

45 - COMMONER B. -

in "Light and Life" (Mc Elroy et Glass ed.)
John Hopkins Press I961.
p. 356-377: "ESR studies of Photosynthetic Systems".

46 - COMMONER B. et Coll. -

"Biological Activity of Free Radicals"
Science 126, 57-63 (I957)

47 - COOK R. J. et WHIFFEND H -

"ESR and its Applications"
Phys. Med. Biol. 7, 277-300 (1962)

48 - EHRENBERG A. -

in "The structure and Properties of Biomolecules
and Biological Systems" (Duchesne ed.)
Interscience, 1964.

"Some recent developpement in the study of paramagnetic
species of biological interest".

49 - INGRAM D. J. E. -

in (36) vol. 2 p. 809-835
"Paramagnetic resonance of biological matérials".

50 - ISENBERG -

"Free Radicals in Living Tissues".
Physiol. Rev. 44, 487-5I7 (1964)

51 - JARDETZKY O. et JARDTZKY C. D. -

"Introduction to magnetic resonance spectroscopy methods
and biochemical applications" (RMN et RPE)
Meth. Biochem. Anal. 9, 235-410 (I962).

52 - MULLER A. -

"Spektrographische Untersuchumgen mittels PER über
die Wirkung ionisierander Strahlen auf elementare biolo
gische Objekte"
Steiner Verlag, I964.

53 - SMALLER B. -

"EPR Studies of Biological Interest"
Adv. Biol. Med. Phys. 9 , 225-269, I963.

54 - " in "ouvrage ref. (48) ".
"Advances in EPR Spectroscopy"

55 - SOGO P.B. et TOLBERT B.M. -

" Nuclear and EPR and its applications to Biology"
Adv. Biol. Med. Phys. 5 , I-35 (1957)

56 - TUCK L.D. -

"ESR Spectroscopy"
J. Pharmac. Sciences, 53, I437-I445 (I964)

57 - ZIMMER K. -

"Quantitative radiation biology" Chap. 5
Oliver and Boyd (I96I)

D - ETUDE MAGNETIQUE DES ETATS TRIPLETS MOLECULAIRES

58 - HUTCHISON C.A. et MANGUM B.W. -

J. Chem. Phys. 29, 952 (I958)

59 - " idem 34, 908 (1961)

60 - VAN DER WAALS J.H. et DE GROOT M.S. -

Mol. Phys. , 2 , 333 (I959)

61 - DE GROOT M.S. et VAN DER WAALS J.H. -

idem , 3, I90 (I960)

62 - YAGER W.A., WASSERMAN E. et CRAMER R. -

J. Chem. Phys. 37, 1148 (1962)

63 - WASSERMAN E., SNYDER L.C. et YAGER W.A. -

idem , 4I, I763 (I964)

64 - KOTTIS P. et LEFEBVRE R. -

idem , 39, 393 (I963)

65 " idem , 4I, 379 (I964)

66 - DE GROOT M.S. et VAN DER WALLS J.H. -
Physica, 29, 1128 (1963)

67 - " Mol. Phys. 6 , 545 (1963)

68 - VAN DER WAALS J.H. et TER MATEN G. -
idem , 8 , 301, (1964)

69 - SMALLER B. -
Adv. Biol. Med. Phys. 9 , 225 (1963)

70 - VINCENT J.S. et MAKI A.H. -
J. Chem. Phys. 39, 3088 (1963)

71 - BRANDON R.W., GERKIN R.E. et HUTCHISON C.A. -
J. Chem. Phys. 41, 3717 (I964)

72 - HORNIG A.W. et HYDE J.S. -
Mol. Phys. 6 , 33 (1962)

73 - KLEIN M.P. et GERE E.A. -
Bull. Amer. Phys. Soc. 11, 834 (I963)

74 - HIROTA N., HUTCHISON C.A. et PALMER P. -
J. Chem. Phys. 40 , 3717 (1964)

75 - VAN DER WAALS J.H. et DE GROOT M.S. -
J. Chimie phys. 6I, I643 (I964) (revue d'ensemble)

76 - KOTTIS P. et LEFEBVRE R. -
J. Chem. Phys. 4I, 3660 (I964).

77 - BEINERT H. et SANDS R.H. -
in (39) p. I7

78 - EHRENBERG A. -
Arkiv Kémi, I9 , 97 (I962)

79 - ERIKSSON L. et EHRENBERG A -
Act. Chim. Scand. I8; I437 (I964)

8O- HEMMERICH P., DERVARTANIAN D.V. et VAN VOORST J. -
Biochim. Biophys. Acta 77, 504 (I963).

81 - KUBO H. et coll. -
Bull. Soc. Chim. Biol. 45, 219 (1963)

82 - GUZZO A.V. et TOLLIN G. -
Arch. Biochem. Biophys. 103, 231 (1963)

83 - et 84 - GUZZO A.V. et TOLLIN G. -
idem. 103, 244 (1963) et 105, 380 (1964)

85 - EHRENBERG A. -
idem. 105, 453 (1964)

86 - HEMMERICH P. et BEINERT H. -
Biophys. Biochem. Res. Com. 18 , 212 (1965)

87 - SHIGA T. et PIETTE L.H. -
Photochem. Photobiol. 3 , 213 (1964)

88 - PTAK M. et DOUZOU P. -
Nature 199, 1092 (1963)

89 - PTAK M. -
Thèse Sciences Phys. Paris 1965 (à paraitre)

90 - GHIRON G.A. et SPIKES J.D. -
Photochem. Photobiol. 4 , 13 (1965)

91 - BELLIN J.S. et GROSSMAN L.
idem , 4, 45 (1965)

92 - BELLIN J.S. -
idem, 4 , 33 (1965)

93 - GRIBOVA K.S. et coll.
Biofisika, 8 , 550 (1963) (en russe)

94 - RIKHIREVA G.T. et coll. -
Dokl. Akad. Nauk. 159, 196 (1964) (en russe)

95 - SMALLER B. -
Nature 195, 593 (1962)

96 - ROBINSON G.W. -

Ann. Rev. Phys. Chem. 15, p. 343 (1964)

97 - ROBINSON G.W. -

Proc. Natl.Acad.Sci. U.S. 49, 521 (1963)

98 - RAHN R.O., LONGWORTH J.W., EISINGER J. et SHULMAN R.G.

Proc. Natl. Acad. Sci.U.S. 51 , 1299 (1964).

oOo

TABLE DES MATIERES

PREMIERE PARTIE

LE PHENOMENE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE

Chap. I - Les aspects classiques du magnétisme..... 1

Chap. II - Moments cinétiques et magnétiques dans la théorie quantique 13

Chap. III- Origine du paramagnétisme de la matière 19

Chap. IV- Principe de la résonance paramagnétique 29

Chap. V - Principe d'une expérience de résonance paramagnétique 41

DEUXIEME PARTIE

ETUDE MAGNETIQUE DES ETATS TRIPLETS MOLECULAIRES

Introduction. 49

Chap. I - Propriétés magnétiques des états triplets moléculaires 51

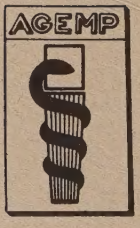
Chap. II - Applications physiques de l'étude magnétique des états triplets moléculaires 73

Chap. III- Applications biologiques de l'étude magnétique des états triplets moléculaires 79

CONCLUSIONS 85

BIBLIOGRAPHIE

oOo


AGEMP